Darstellung und Schwingungsspektren sternartiger metallorganischer Verbindungen des Antimons und Arsens

[Synthese und spektroskopische Untersuchungen an Tris (trimethyl IV - Hauptgruppe Elemente) Stibane und Arsane]

Richard W. Salazar G.

München 1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546019_0048

Darstellung und Schwingungsspektren sternartiger metallorganischer Verbindungen des Antimons und Arsens

[Synthese und spektroskopische Untersuchungen an Tris(trimethyl IV-Hauptgruppe Elemente) Stibane und Arsane]

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Richard W. Salazar G.

aus

Lima, Perú

München 1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter:
Univ.-Doz.Dr.rer.nat.Eberhard A m b e r g e r
Prof.Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c.Dr.rer.techn.h.c.Egon W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1967

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Meinem Vater
in Dankbarkeit
und
Meiner Mutter
in memoriam

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1962 bis Februar 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Univ.-Doz.Dr.rer.nat. E.Amberger ausgeführt. An dieser Stelle möchte ich dem Vorstand des Instituts, Herrn Professor Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c.Dr.rer. techn.h.c.Egon W i b e r g für die Unterstützung der Arbeit aus Institutsmitteln herzlich danken.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Univ.-Doz.Dr.Eberhard A m b e r g e r, danke ich für sein Wohlwollen und seine Unterstützung der Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und für die Anschaffung wertvoller Geräte.

INHALTS-VERZEICHNIS

Seite

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG..... 1

2 BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE..... 3

3 CHEMISCHER TEIL..... 6

3.1 Theorie..... 6

3.2 Durchführung..... 9

3.2.1 Apparatur..... 9

3.2.2 Häufig benutzte Reagenzien..... 9

3.2.3 Ausgangsstoffe..... 11

3.2.3.1 Trilithiumantimonid..... 11

3.2.3.2 Trilithiumarsenid..... 13

3.2.3.3 t-Butylchlorid..... 14

3.2.3.4 Trimethylchlorsilan..... 14

3.2.3.5 Trimethylbromgerman..... 15

3.2.3.6 Trimethylchlorstannan..... 15

3.2.3.7 Trimethylbromplumban..... 15

3.2.4 Bemerkungen zur allgemeinen Arbeitsweise..... 15

3.2.4.1 Probenentnahme für analytische Zwecke..... 17

3.2.5 Synthese von Tris(t-butyl)stiban..... 19

3.2.6 Synthese von Tris(trimethylsilyl)stiban..... 21

3.2.7 Synthese von Tris(trimethylgermyl)stiban..... 23

3.2.8 Synthese von Tris(trimethylstannyl)stiban..... 24

3.2.9 Versuch zur Synthese von Tris(trimethylplumbyl)-stiban..... 27

3.2.10 Versuch zur Synthese von Tris(t-butyl)arsan..... 29

3.2.11 Synthese von Tris(trimethylgermyl)arsan..... 30

Seite

3.2.12 Synthese von Tris(trimethylstannyl)arsan..... 32

4 PHYSIKALISCHER TEIL..... 34

4.1 Theorie..... 34

4.2 Dipolmessungen..... 34

4.3 Infrarot-, Fernes Infrarot- und Raman-Spektren.... 36

4.3.1 Probenentnahme..... 36

4.3.2 Verwendbarkeit von Fenstern und Küvetten im fernen Infrarot..... 37

4.3.3 Messungen im fernen Infrarot an $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_3GeBr$, $(CH_3)_3SnCl$ und $[(CH_3)_3Ge]_2O$..... 46

4.4 Zuordnung der gemessenen Infrarot- und Ramanfrequenzen von $Sb[Si(CH_3)_3]_3$, $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ und $Sb[Sn(CH_3)_3]_3$ zu den Normalschwingungen..... 52

4.4.1 Zuordnung der inneren und äußeren CH_3-Schwingungen 56

4.5 Zuordnung der Schwingungen des vereinfachten Moleküls $E^V[E^{IV}(CH_3)_3]_3$..... 58

4.5.1 Schwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe..... 58

4.5.1.1 Valenzschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe..... 58

4.5.1.2 Deformationsschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe. 61

4.6 Schwingungen des E^V-E^{IV}-Gerüsts..... 61

4.6.1 Modellvorstellung: Pyramide, C_{3v}-Symmetrie..... 61

4.6.1.1 Deformations- und Valenzschwingung des E^VE^{IV}-Gerüsts..... 61

4.6.1.2 Bendingschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe..... 62

4.6.1.3 Schwingungen der Rasse A_2 im C_{3v}-Modell..... 63

4.6.1.4 Torsionsschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe..... 63

4.6.2 Modellvorstellung: Ebene Struktur, C_{3h}-Symmetrie 64

Seite

4.6.2.1 Gerüstschwingungen der $E^{V}E^{IV}$-Gruppe..... 64

4.6.2.2 Bending- und Rockingschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe..... 65

4.6.2.3 Torsionsschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe.... 65

4.6.2.4 Schwingungen der Rasse A" im C_{3h}-Modell..... 65

4.6.3 Modellvorstellung: Fast ebene Pyramide. Zuordnung nach der, der C_{3h}-Symmetrie angepaßten C_{3v}-Symmetrie..... 66

5 ZUSAMMENFASSUNG..... 72

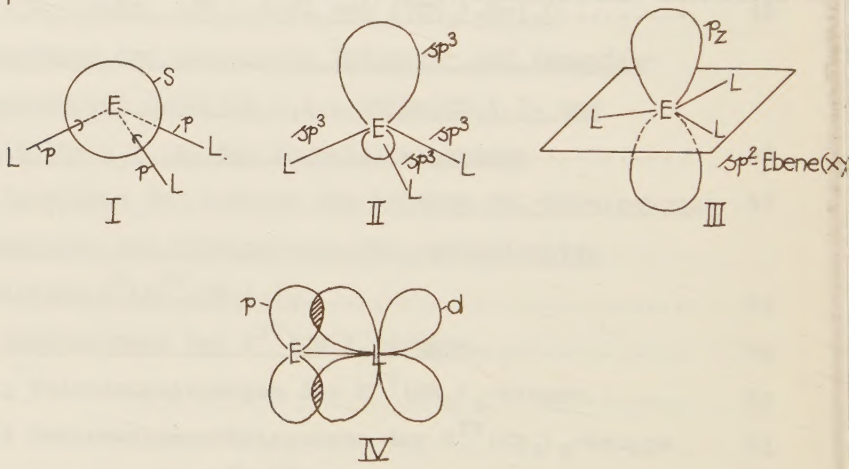
6 LITERATUR-VERZEICHNIS..... 73

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Elemente der 5.Hauptgruppe N, P, As, Sb und Bi besitzen 5 Elektronen in ihrer äußeren Elektronenschale. Betrachtet man die dreibindigen Elemente der 5.Hauptgruppe, Beachtet man die dreibindigen Elemente der 5.Hauptgruppe, dann fällt auf, daß drei ihrer fünf Elektronen drei σ-Bindungen ausbilden, während die beiden übrigen Elektronen ein freies Elektronenpaar bilden.

Drei mögliche Grenzstrukturen eines dreibindigen Elements der 5.Hauptgruppe E zeigt Abbildung 1(I-III).

Abb.1



Bei den pyramidalen Strukturen 1-I und 1-II (Symmetriebezeichnung C_{3v}) werden zu (σ-) Bindungsbildung reine p-Orbitale herangezogen (1-I) oder drei der vier sp^3-Hybridorbitale (1-II).Das freie Elektronenpaar besetzt das s-Orbital (1-I) oder das vierte sp^3-Hybridorbital (1-II). Bei der planaren Struktur (1-III, xy-Ebene) werden zur (σ-) Bindungsbildung sp^2-Hybridorbitale benutzt, das freie Elektronenpaar besetzt das senkrecht auf der Ebene stehende, reine p_z-Orbital.

Besitzen nun die Liganden L freie d-Orbitale geeigneter Symmetrie, die eine Überlappung mit den p_z-Orbitalen ermöglichen, so kommt zusätzlich zur σ-Bindung noch ein π-Bindungs-

anteil (p_π-d_π-Bindung) hinzu. Planare Strukturen sind demnach vor allem dann zu erwarten, wenn p_π-d_π-Bindungen möglich sind.

Beispielsweise besitzt Silicium energetisch niedrig liegende d -Orbitale. Eine Überlappung mit dem p_z-Orbital des Stickstoffs ist möglich: Trisilylamin $N(SiH_3)_3$ hat demgemäß eine planare Struktur[1,2,3], möglicherweise auch $P(SiH_3)_3$, $As(SiH_3)_3$ und $Sb(SiH_3)_3$[4].

Es lag die Frage nahe, ob Arsen und Antimon mit anderen Elementen der 4.Hauptgruppe als Silicium in der Lage sind, solche zusätzlichen p_π-d_π-Bindungen einzugehen.

Als diese Arbeit begonnen wurde, waren Verbindungen der Elemente der 4.Hauptgruppe mit Antimon und teilweise Arsen nicht bekannt. Infolgedessen galt es Verbindungen der Klasse
$E^V[E^{IV}(CH_3)_3]_3$,
E^V = As, Sb; E^{IV} = C, Si, Ge, Sn, Pb,
in einem allgemein anwendbaren Syntheseweg erstmals darzustellen.

Nach der Synthese dieser Verbindungen sollte an ihnen durch Anwendung der spektroskopischen Auswahlregeln bei der Infrarot- und Raman-Spektroskopie, eine Entscheidung zwischen planarer oder pyramidaler Skelett-Struktur getroffen werden.

2 BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

Folgende sechs neue metalloganische Verbindungen des Antimons und Arsens wurden erstmals dargestellt: Tris(t-butyl)stiban $[(CH_3)_3C]_3Sb$, Tris(trimethylsilyl)stiban $[(CH_3)_3Si]_3Sb$, Tris(trimethylgermyl)stiban $[(CH_3)_3Ge]_3Sb$, Tris(trimethylstannyl)stiban $[(CH_3)_3Sn]_3Sb$, Tris(trimethylgermyl)arsan $[(CH_3)_3Ge]_3As$ und Tris(trimethylstannyl)arsan $[(CH_3)_3Sn]_3As$.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde ein allgemein anwendbarer Syntheseweg, eine Kupplungsreaktion, entwickelt: Metallverbindungen des Antimons und Arsens Li_3Sb und Li_3As wurden mit Trimethylhalogenverbindungen $(CH_3)_3E^{IV}X$ umgesetzt:

$$Li_3Sb + 3\ (CH_3)_3E^{IV}X \longrightarrow [(CH_3)_3E^{IV}]_3Sb + 3\ LiX$$

$$Li_3As + 3\ (CH_3)_3E^{IV}X \longrightarrow [(CH_3)_3E^{IV}]_3As + 3\ LiX$$

E^{IV} = C, Si, Ge, Sn;
X = Cl, Br.

Sämtliche Reaktionen wurden in Diäthyläther als Lösungsmittel durchgeführt.

Da es für die Auswertung der Spektren zur Strukturanalyse (um dieses Problem ging es besonders) wichtig war, möglichst reine Substanzen zu spektroskopieren (besonders bei den RAMAN-Spektren), wurden diese thermisch wenig belastbaren Verbindungen bei tiefen Temperaturen im Hochvakuumsystem dargestellt und isoliert. Erschwerend kam hinzu, daß die Verbindungen zum Teil außerordentlich luft-, licht- und feuchtigkeitsempfindlich waren. Um allen präparativen Erfordernissen gerecht zu werden, wurden Hochvakuum-Methoden angewandt. Diese Arbeitsweise erwies sich zwar als völlig geeignet, doch sehr zeitraubend. Alle dargestellten Verbindungen besaßen nämlich einen sehr geringen Eigendampfdruck (bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von 10^{-2} - 10^{-4} Torr). Demgemäß bedurften einwandfreie Trennungen und Reindarstellungen lange Trennungs- und Einkondensierungszeiten.

In der Reihe der Stibanderivate mit Elementen der 4.Hauptgruppe, Tris(t-butyl)stiban bis Tris(trimethylstannyl)-stiban, waren alle Reaktionszeiten um die 70 Stunden. Von Tris(trimethylsilyl)stiban bis Tris(trimethylstannyl)stiban verringerte sich die Empfindlichkeit gegenüber Licht und Feuchtigkeit. Tris(t-butyl)stiban macht in der Reihe eine Ausnahme, sowohl in der (geringen) Ausbeute bei der Darstellung, als auch in seiner großen thermischen Beständigkeit; es hat die Eigenschaften von "normalen" metallorganischen Verbindungen. Die dargestellten Arsane, Tris(trimethylgermyl)arsan und Tris(trimethylstannyl)arsan, nehmen in Bezug auf ihre Empfindlichkeit gegen Licht und Feuchtigkeit eine Stellung zwischen dem $[(CH_3)_3Ge]_3Sb$ und $[(CH_3)_3Sn]_3Sb$ ein. Li_3As ist viel reaktionsfähiger als Li_3Sb. Diese Tatsache kommt in den kürzeren Reaktionszeiten (70 Stunden bei Li_3Sb, 4 Stunden bei Li_3As) zum Ausdruck.

Tris(t-butyl)stiban ist bei Zimmertemperatur eine farblose Flüssigkeit, die bei ca.-38° schmilzt. Die Verbindung bildet sich mit einer Ausbeute von nur 1 %. Anders als bei den übrigen Umsetzungen von Li_3Sb bzw. Li_3As bildeten sich hier große Mengen von Nebenprodukten.

Tris(trimethylsilyl)stiban ist bei Zimmertemperatur eine farblose Flüssigkeit, die bei -1° bis +1° schmilzt und in 80proz. Ausbeute entsteht. Die Verbindung ist die empfindlichste der Reihe; in Kontakt mit Luft kann sie brennen, in ätherischer Lösung brennt sie an der Luft auf jeden Fall. Diese Verbindung ist auch extrem photoempfindlich, zuerst nimmt die Flüssigkeit eine leichte gelbe Farbe an, die zusehends dunkler wird; zum Schluß erfolgt eine Metallabscheidung.

Tris(trimethylgermyl)stiban ist bei Zimmertemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei etwa 11-13° schmilzt. Die Ausbeute bei der Bildungsreaktion beträgt 85 %.

Tris(trimethylstannyl)stiban ist die erste feste Verbindung dieser Reihe. Sie schmilzt bei 39°, entsteht in einer Ausbeute von 85 % und färbt sich unter Luft- und Lichteinfluß rötlich. Die Verbindung kann bei einer Badtemperatur von 45° leicht durch Sublimation gereinigt werden.

Tris(trimethylgermyl)arsan und Tris(trimethylstannyl)-arsan entstehen in einer Ausbeute von etwa 80 %. Beide Verbindungen sind bei Zimmertemperatur farblose Flüssigkeiten.

Die präparativen Arbeiten über die Stibane fanden ihren Niederschlag in zwei Veröffentlichungen[5,6].

Die spektroskopischen Arbeiten (Schwingungsspektren im Infrarot-Gebiet, fernen Infrarot-Gebiet und die Ramanspektroskopie) waren zuerst dadurch erschwert, daß um Aufnahmen im fernen Infrarot zu erlangen erst eine neue Arbeitsmethodik entwickelt werden mußte. Neues Küvettenmaterial, neue Küvetten-Typen und neue Arbeitsweisen mußten gefunden und erprobt werden.

Es erwies sich, daß eine einfache Verwendung der Symmetrieregeln nicht angewandt werden konnte, um C_{3v}- von C_{3h}-Skelettkonfigurationen zu unterscheiden. Auf Grund der Spektren von Ausgangsverbindungen, von Vergleichsverbindungen und durch Beobachtung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten in der Reihe der Spektren der hergestellten Arsan- und Stiban-Derivate konnten die Frequenzen zugeordnet werden. Dipolmessungen und die Spektren deuten auf eine sehr flache pyramidale Skelettstruktur hin. Eine sichere Entscheidung zwischen flacher Pyramide oder planarer Struktur kann jedoch nur auf Grund von Berechnungen mit einem komplizierten mathematischen Aufwand (Rechenmaschinen, genaue Programmierung etc.) im Rahmen einer größeren Arbeit erwartet werden.

3 CHEMISCHER TEIL

3.1 Theorie

Li_3Sb und Li_3As wurden erstmals von P.LEBEAU[7] zu Anfang dieses Jahrhunderts dargestellt. Etwa 35 Jahre später haben sich G.BRAUER und E.ZINTL[8] für die Kristallographie der Alkalimetallverbindungen der 5.Hauptgruppe (Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen des Lithiums, Natriums und Kaliums) interessiert und haben umfangreiche Röntgenuntersuchungen an den genannten Systemen durchgeführt.

Alle Verbindungen dieser Art kristallisieren im "Na_3As-Typ". Das Na_3As-Gitter wird durch eine Zelle hexagonaler Symmetrie beschrieben, die zwei Arsenatome und sechs Natriumatome enthält.

Abbildung 2 zeigt die Elementarzelle des Gitters.

Sowohl das Li_3Sb- als auch das Li_3As-Kristallgitter ist dadurch charakterisiert, daß jedes Sb- bzw. As-Atom von elf Lithiumatomen umgeben ist. Von diesen elf Li-Atomen befinden sich drei im Abstand d_1, zwei in nur geringfügig größerem Abstand d_2 und sechs weitere in wesentlich größerem Abstand d_3 von einem Sb- bzw. As-Atom.

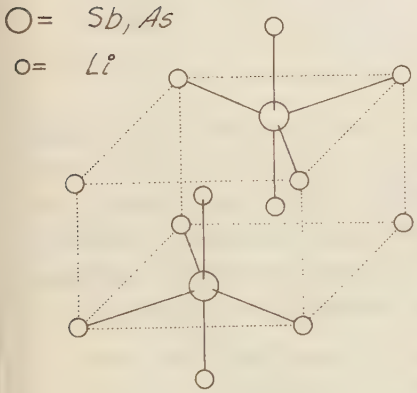


Abb. 2

Für α-Li_3Sb ergeben sich folgende Li-Sb-Abstände:

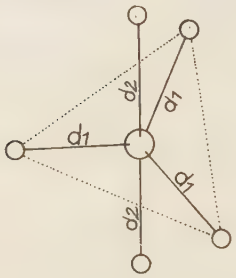
$d_1 = 2.71$ Å
$d_2 = 2.77$ Å
$d_3 = 3.04$ Å

und für Li_3As folgende Li-As-Abstände:

$d_1 = 2.53$ Å
$d_2 = 2.60$ Å
$d_3 = 2.84$ Å

Die fünf nächsten Lithiumatome zu den Antimon- bzw. Arsen-Atomen mit den Abständen d_1 und d_2, bilden eine trigonale Bipyramide[9] mit Sb bzw. As im Zentrum, wie Abbildung 3 zeigt.

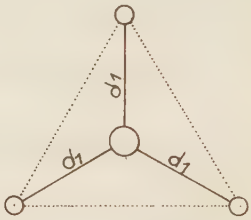
Abb. 3



FÜR α-Li_3Sb $d_1 = 2{,}71\ Å$
$d_2 = 2{,}77\ Å$

FÜR Li_3As $d_1 = 2{,}53\ Å$
$d_2 = 2{,}60\ Å$

Abb. 4



FÜR α Li_3Sb $d_1 = 2{,}71\ Å$
FÜR Li_3As $d_1 = 2{,}53\ Å$

G.BRAUER und E.ZINTL[8] betonen, daß die Strukturen sowohl von α-Li_3Sb als auch von Li_3As durch ein Gitter mit Sb^{-3}- bzw. As^{-3}- und Li^{+}-Ionen idealisiert beschrieben werden können. So ein idealisiertes Bild würde eine Koordinationszahl 3 ergeben, was Abbildung 4 zeigt: ein aus 3 Li-Atomen gebildetes Dreieck, in dessen Mittelpunkt Sb bzw. As als Zentralatom liegt.

1964 berichteten E.AMBERGER und H.D.BOETERS[10] von der präparativen Verwendung des α-Li_3Sb in der Reaktion

$$3\ H_3SiBr + Li_3Sb \longrightarrow (H_3Si)_3Sb + 3\ LiBr$$

um Trisilylstiban herzustellen.

Der chemische Teil dieser Arbeit berichtet über die Erschließung der präparativen Möglichkeiten von Li_3Sb bzw. Li_3As als leistungsfähigen Partner bei Kupplungsreaktionen

mit Trialkylhalogen-Verbindungen der 4.Hauptgruppe. Es wurden dabei ausschließlich Verbindungen des 3-wertigen As bzw. Sb erhalten, was die Zweckmäßigkeit des idealisierten ionischen Bildes $Li_3^{+3}Sb^{-3}$ bzw. $Li_3^{+3}As^{-3}$ bestätigt.

Die Untersuchungen zeigten die hohe Reaktionsfähigkeit von α-Li_3Sb bzw. Li_3As. Die oben beschriebenen Umsetzungen dieser beiden Verbindungen weisen demnach einen leicht gangbaren, billigen Weg zur Darstellung einer Vielzahl von Arsen- und Antimonverbindungen.

3.2 Durchführung

3.2.1 Apparatur

Da die Verbindungen, die es herzustellen galt, sowohl extrem luft- als auch feuchtigkeitsempfindlich waren und außerdem eine thermische Belastung vermieden werden mußte, da nur hochreine Verbindungen eindeutige Spektren (insbesondere Raman-Spektren) liefern konnten, wurden alle chemischen Operationen, nach Möglichkeit, in einer Hochvakuum-Apparatur durchgeführt.

Ein Schema der Hochvakuum-Apparatur ist in Abb.5 zu sehen. Später, um die Arbeit zu beschleunigen, wurde eine zweite, ähnlich gebaute Hochvakuum-Apparatur an die ursprüngliche Apparatur angeschlossen.

Arbeitsgeräte für Operationen außerhalb der Hochvakuum-Apparatur sind an den entsprechenden Stellen der Versuchsbeschreibung abgebildet.

3.2.2 Häufig benutzte Reagentien

a) Reinigung von Stickstoff

Der als Schutzgas verwendete handelsübliche, "nachgereinigte" Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Entfernung von Sauerstoffspuren durch einen mit BTS-Katalysator[11] gefüllten Turm geleitet und anschließend über Ätzkali und Phosphorpentoxid getrocknet.

b) Diäthyläther

Käuflicher Diäthyläther wurde über $CaCl_2$ und anschließend mit Na vorgetrocknet. Dann wurde er über fein gemahlenem LiH und Lithiumalanat in einer Umlaufapparatur unter N_2 am Rückfluß gekocht, von der bei Bedarf ein Anteil unter Stickstoffspülung abdestilliert wurde.

c) Benzol

Käufliches Benzol wurde mit $CaCl_2$ und anschließend mit Na vorgetrocknet und destilliert. Dann wurde über feingemahlenem LiH in einer Umlaufapparatur unter N_2 am Rückfluß gekocht, von der bei Bedarf ein Anteil unter Stickstoffspülung abdestilliert wurde.

d) Ammoniak

Ammoniak wurde aus einer Bombe entnommen, über ein mit festem KOH gefülltes U-Rohr in die Hochvakuum-Apparatur einge-

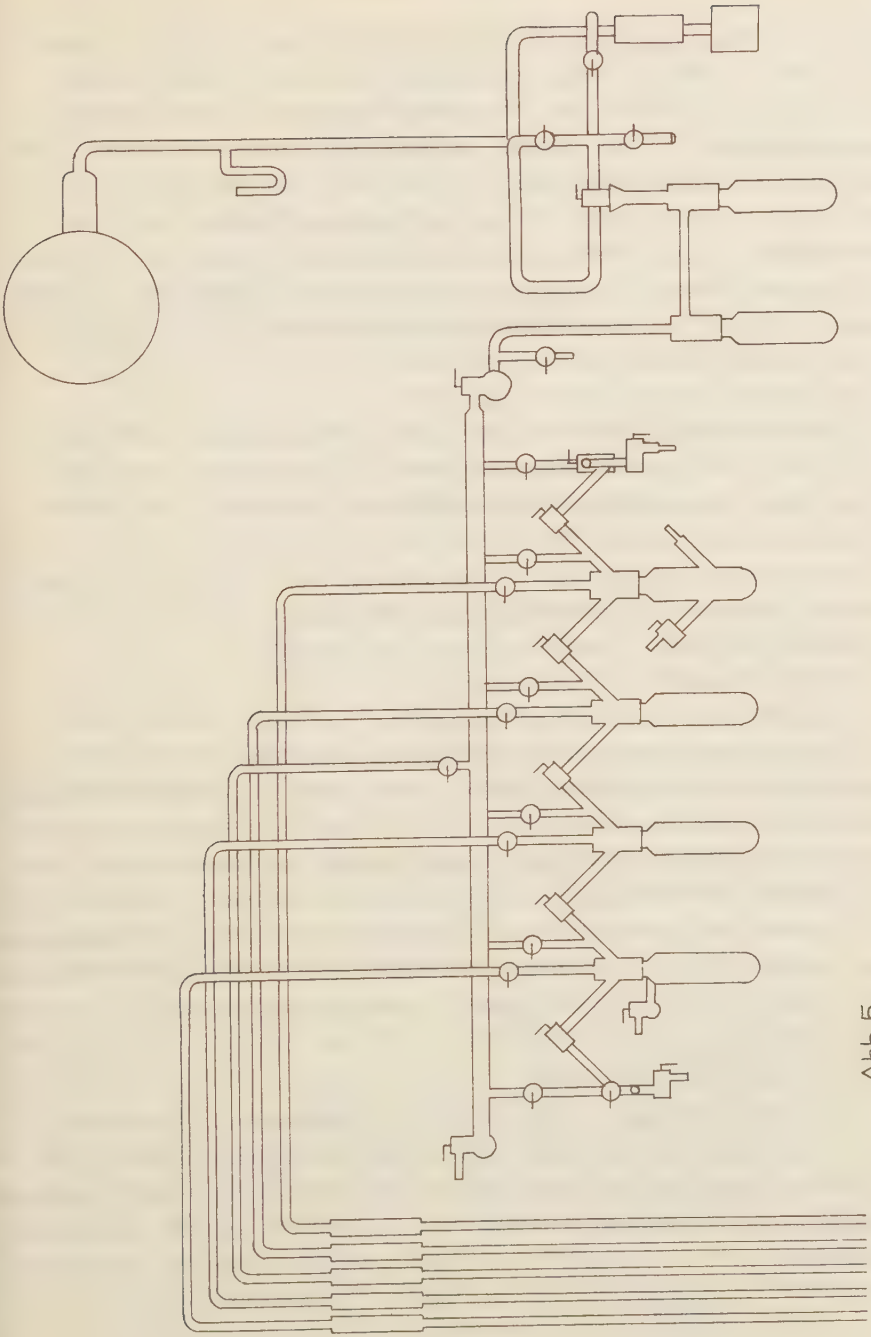


Abb 5

leitet und in eine gekühlte Falle einkondensiert. Zur Volumenbestimmung wurde es durch Erwärmung verflüssigt und in eine abschließbare und von der Hochvakuum-Apparatur entfernbare Zwischenfalle, die ca. 200 mg Na enthielt, einkondensiert. Das Ammoniak wurde anschließend in flüssigem Zustand (ca.-50°) etwa eine Stunde mit dem Na in Berührung gelassen, dann mit flüssigem N_2 eingefroren und erneut evakuiert. Das so getrocknete Ammoniak wurde außerhalb der Hochvakuum-Apparatur in der abschließbaren Falle unter Kühlung aufbewahrt und daraus bei Bedarf in die HV-Apparatur einkondensiert.

e) Antimon

Antimon wurde in Form eines sehr feinen Pulvers von der Firma Merck (Darmstadt) bezogen. Das Antimonpulver wurde in einer Schale in einem mit KOH gefülltem Exsiccator aufbewahrt.

f) Arsen

Arsen wurde in grober Form von der Firma Merck (Darmstadt) bezogen. Arsen wurde per Hand gepulvert und in einer Schale in einem mit KOH gefülltem Exsiccator aufbewahrt.

g) Lithium

Lithiummetall wurde unter Toluol in kleine Stücke geschnitten. Das Toluol wurde mit Filterpapier entfernt, und das so getrocknete Lithium in ein Schlenkrohr unter N_2-Spülung eingebracht. Das Schlenkrohr wurde sowohl leer als auch mit Li-Metall beschickt gewogen. Das Wägen mußte schnell erfolgen, da Li mit N_2 langsam reagiert. Die Li-Einwaage wurde unter N_2 in die Reaktionsfalle gebracht, die an die HV-Apparatur angeschlossen war. Aus der nun mit Li gefüllten Falle wurde der Stickstoff abgepumpt und das Lithium scharf getrocknet.

3.2.3 Ausgangsstoffe

3.2.3.1 Trilithiumantimonid

Die Darstellung erfolgt nach den Angaben von G.BRAUER[12]. Wegen der außergewöhnlichen Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit mußte auf peinlichsten Ausschluß feuchter Luft geachtet werden. Die Verbindung entsteht aus den Elementen in flüssigem Ammoniak.

$$3\,Li + Sb \xrightarrow{(NH_3)} Li_3Sb$$

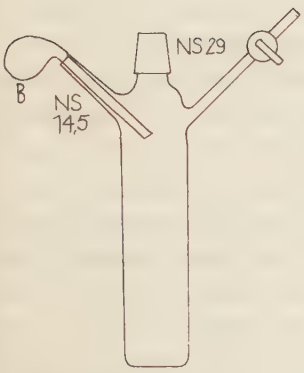


Abb 6

Als Reaktionsgefäß diente ein Gerät, das in Abbildung 6 zu sehen ist. Das Gerät ist eine Falle, versehen mit einem seitlichen Hochvakuumhahn und (auf der entgegengesetzten Seite) einer NS 14,5 Schliffhülse. In die Falle wurde ein mit Teflon überzogener Magnetrührer gegeben. Die Falle wurde an die HV-Apparatur angeschlossen, eine Stunde mit Stickstoff gespült und dann mit Lithium beschickt. Der durch die Apparatur geleitete N_2 entwich durch den seitlichen Schliffansatz. Gleichzeitig mit dem Anstecken der mit Sb-Pulver gefüllten Einwurfsbirne B wurde die N_2-Spülung abgestellt. Nun wurde mit der Ölpumpe und mit der Hg-Diffusionspumpe scharf evakuiert, bis keine Gasabgabe mehr festzustellen war. Es wurde evakuiert, bis keine Wandfluoreszenz mit dem Hochfrequenzsuchgerät festzustellen war (p unter 10^{-4} Torr). Die Reaktionsfalle wurde anschließend mit flüssigem N_2 gekühlt, und auf das Lithium Ammoniak (ca.20 ml flüssiges NH_3) kondensiert. Der mit flüssigem N_2 gefüllte Dewar, der die Falle kühlte, wurde entfernt, und die Falle langsam auf -76° erwärmt (etwa der Schmelzpunkt des NH_3). Hierbei bildete sich die violette Li-NH_3-Lösung. Nachdem das NH_3 flüssig geworden war, und das Li sich vollständig in NH_3 gelöst hatte, wurde der -76°-Dewar durch einen durchsichtigen, unversilberten Dewar ohne Metallmantel, der eine Temperatur von -50° (Trichloräthylen-CO_2) hatte, ersetzt. (Um magnetisch rühren zu können, muß man einen Dewar ohne Metallmantel verwenden). Ein seitlich am Dewar bzw. der Reaktionsfalle angebrachter Magnetrührmotor (Abb.7) rührte die Li-NH_3-Lösung kräftig durch. Das Sb-Pulver wurde nach Drehung der Einwurfsbirne (unter Rühren der Lösung) portionsweise in die Li-NH_3-Lösung

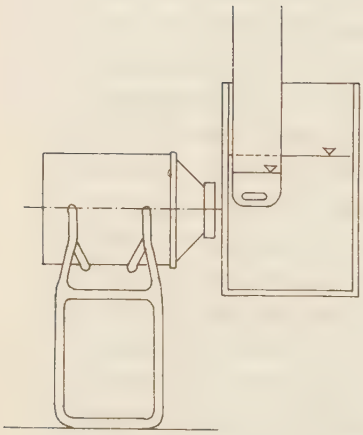


Abb 7

hineingeklopft. Nach einer Stunde war die Gesamtmenge des Sb eingetragen, es wurde jedoch noch etwa 3 Stunden bei -50° weiter gerührt, dann wurde das NH_3 bei -50° unter Rührung (um plötzliche Siedeverzüge zu vermeiden) wegdestilliert. Die Reaktionsfalle wurde anschliessend ca. 1 Stunde bei 20° evakuiert, dann wurde die Falle, um mögliche Spuren von Ammoniak restlos zu entfernen, unter gleichzeitigem Abpumpen mit der Hg-Diffusionspumpe bis 80° erhitzt. Erwärmung und Abpumpen wurde erst dann eingestellt, als die Reaktionsfalle keine Wandfluoreszenz mit dem Hochfrequenzsuchgerät mehr zeigte. Höher durfte nicht erhitzt werden, da sonst das gebildete, sehr aktive, mikrokristalline α-Li_3Sb inaktiv und für weitere Umsetzungen unbrauchbar geworden wäre.

3.2.3.2 Trilithiumarsenid

Die Darstellung erfolgt nach den Angaben von G.BRAUER[12]. Die Darstellung war ähnlich wie bei der Darstellung von Li_3Sb:

$$3\,Li + As \xrightarrow{(NH_3)} Li_3As$$

Das so hergestellte Li_3As wurde einer Reinigung unterworfen, um etwa nicht vollständig zur Reaktion gekommenes Lithium herauszulösen. Als Reinigungsapparatur wurde das Gerät verwendet, das in Abbildung 8 ersichtlich ist. Zuerst wurde das Gerät an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und etwa zwölf Stunden evakuiert, um alle Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Unter Stickstoff wurde dann das Gerät von der Hochvakuum-Apparatur abgenommen, das zu reinigende Li_3As (ebenfalls unter N_2) auf die Fritte gebracht und dann wieder an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Nach Abpumpen des N_2 wurde NH_3 etwa

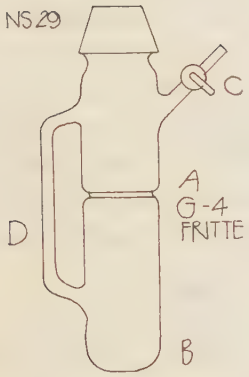


Abb. 8

2 cm oberhalb des Li_3As einkondensiert (etwa 30 ml flüssiges NH_3). Nach Entfernen des Dewars und Öffnen des dazugehörenden Manometers (als Ausweg für etwaige gebildete Gase) schmilzt allmählich das NH_3. Der obere Rand eines -78°-Dewars (Trichloräthylen-CO_2) wurde an die Stelle B des Reinigungsgerätes gebracht, um das hinunterfließende, blaue Li-haltige NH_3 aufzufangen (wobei das NH_3 fest wird). Das schmelzende NH_3 nimmt das nicht reagierte Li mit.

Die Reinigung wurde mehrmals wiederholt, wobei man das NH_3 durch das Druckausgleichsrohr D abdestillieren läßt, in einer Nachbarfalle auffängt und anschließend wieder überhalb der Fritte A zurückkondensiert.

3.2.3.3 t-Butylchlorid

t-Butylchlorid wurde aus t-Butylalkohol nach folgender Gleichung dargestellt[13]:

$$(CH_3)_3COH + HCl \longrightarrow (CH_3)_3CCl + H_2O$$

Das so dargestellte t-Butylchlorid wurde zuerst über $CaCl_2$, anschließend mit P_2O_5 getrocknet und nochmals destilliert. Eine Trocknung mit den Molekular-Sieben 3 Å bzw. 5 Å (Firma Merck) gelang nicht, da anscheinend eine Polymerisation stattfand. Es entstand ein nach Kampfer riechendes Produkt.

3.2.3.4 Trimethylchlorsilan

Das von der Industrie gespendete Trimethylchlorsilan enthielt noch beträchtliche Mengen andere Methylchlorsilane. Zur Reinigung wurde es über eine 1,50 m Metallfüllkörperkolonne destilliert. Die Fraktion von 57,4° bei 718 Torr (Lit.Wert 57,3°

bei 760 Torr) wurde verwendet. Trimethylchlorsilan wurde unter N_2 aufbewahrt.

3.2.3.5 Trimethylbromgerman

Trimethylbromgerman wurde durch eine 5-stufige Reaktion dargestellt:

$$Ge + 2\ Cl_2 \longrightarrow GeCl_4$$ [14]

$$Ge + 2\ Br_2 \longrightarrow GeBr_4$$ [15]

$$GeBr_4 + 4\ C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_4Ge + 4\ MgBr_2$$ [16]

$$(C_6H_5)_4Ge + 3\ GeCl_4 \longrightarrow 4\ C_6H_5GeCl_3$$ [17]

$$C_6H_5GeCl_3 + 3\ CH_3MgBr \longrightarrow C_6H_5Ge(CH_3)_3 + 3\ MgBrCl$$ [17]

$$C_6H_5Ge(CH_3)_3 + Br_2 \longrightarrow (CH_3)_3GeBr + C_6H_5Br$$ [17]

Trimethylbromgerman wurde unter N_2 im Dunklen aufbewahrt und vor Verwendung frisch destilliert.

3.2.3.6 Trimethylchlorstannan

Trimethylchlorstannan wurde nach folgenden Reaktionen hergestellt:

$$Sn + 2\ Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$$ [18]

$$SnCl_4 + 4\ CH_3MgJ \longrightarrow (CH_3)_4Sn + 4\ MgClJ$$

$$3\ (CH_3)_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 4\ (CH_3)_3SnCl$$ [19,20]

3.2.3.7 Trimethylbromplumban

Trimethylbromplumban wurde auf folgende Weise hergestellt:

$$2\ PbCl_2 + 4\ CH_3MgBr \longrightarrow (CH_3)_4Pb + 4\ MgClBr + Pb$$ [21,22]

$$(CH_3)_4Pb + Br_2 \longrightarrow (CH_3)_3PbBr + CH_3Br$$ [23]

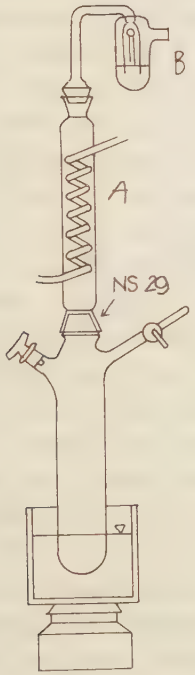
3.2.4 Bemerkungen zur allgemeinen Arbeitsweise

Als Reaktionsgefäß für die folgenden Kupplungsumsetzungen, die Li_3As bzw. Li_3Sb als Reaktionspartner hatten, diente die Reaktionsfalle in Abbildung 6, in der das Li_3As oder Li_3Sb dargestellt wurde.

Nach Darstellung von Li_3Sb bzw. Li_3As und Abziehen von Ammoniak wurde die Reaktionsfalle mit N_2 gefüllt und gespült,

wobei der entsprechende Manometerhahn geöffnet wurde, um ein Ausströmen des Gases zu ermöglichen. Anschließend wurde unter herausströmendem N_2 die Einwurfsbirne durch einen Schliffstopfen ersetzt. Eine Schlauchverbindung für N_2 wurde an den seitlichen Hochvakuumhahn angesetzt und die Reaktionsfalle von der Hochvakuum-Apparatur entfernt. Unter N_2, eingeleitet durch den seitlichen Hochvakuumhahn der Reaktionsfalle, wurde Diäthyläther zum Li_3Sb bzw. Li_3As einpipettiert, anschließend eine Lösung aus Diäthyläther und dem jeweiligen Trimethylhalogenid der 4.Hauptgruppe einpipettiert. Unter fortdauerndem N_2-Strom wurde dann ein normaler Rückflußkühler A (Abb.9) auf die Reaktionsfalle gesetzt. An das andere Ende des Kühlers wurde für den Gasaustritt ein Hg-Ventil B angesetzt. Der Stickstoffstrom wird etwa 5 Minuten fortgesetzt, um etwaige noch vorhandene Luft im Kühler (der vorher gründlich mit N_2 gespült war) zu entfernen, worauf die N_2-Zufuhr durch Zudrehen des Hochvakuumhahnes unterbrochen wurde. Das gesamte System war jetzt luftdicht. Die Reaktionsfalle wurde in ein Ölbad gebracht, wobei die Falle so tief eintauchte, daß Ölspiegel und Reaktionsgemischflüssigkeitsspiegel sich glichen. Das Reaktionsgemisch wurde unter gleichzeitigem magnetischen Rühren bis zum schwachen Sieden erhitzt.

Abb 9



Nach Beendigung der Reaktion wurde die Falle auf 20° abgekühlt, Stickstoff zum Druckausgleich eingeleitet, und der Falleninhalt nach derjenigen Vorschrift, welche an der entsprechenden Stelle angegeben ist, weiter verarbeitet.

3.2.4.1 Probenentnahme für analytische Zwecke

CH-Analysen

Feste Verbindungen wurden in einem mit N_2 gefüllten Schlenkrohr zur Analyse gebracht.

Für flüssige Verbindungen entwickelte man folgende Arbeitsweise:

Verwendet wurde ein Gerät nach Abbildung 10. Es wurde an einer Stelle der Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, die sich jeweils neben der Falle mit der zu untersuchenden Verbindung befand. Das Analysengerät wurde intensiv ausgepumpt, bis keine Wandfluoreszenz mit dem Hochfrequenzsuchgerät mehr zu beobachten war. Die Verbindung vom Analysengerät zur Pumpe wurde sodann geschlossen, und die Verbindung mit der Falle der zu untersuchenden Verbindung geöffnet. Das Analysengerät wurde in einen mit flüssigem N_2 gefüllten Dewar eingetaucht, und zwar so weit, bis der obere Rand des Dewars die Stelle A bedeckte. Langsam kondensierte etwas von der Verbindung an die Stelle A. Als sich dort etwa 4 mg Substanz kondensiert hatten, wurde der Dewar entfernt. Die Substanz schmolz und tropfte in die Kapillare. Die Prozedur wurde so oft wiederholt, bis die Kapillare eine genügende Menge (ca.40 mg) enthielt.

Abb. 10

Die gesamte Substanzprobe wurde auf diese Weise in das untere Ende der Kapillare gebracht. Dann wurde die Verbindung Analysenkapillare - Substanzfalle geschlossen, die Analysenprobe in der Kapillare mit N_2 eingefroren, wobei zu beobachten ist, daß sich der obere Dewarrand etwa 5 cm oberhalb der zu analysierenden Substanz befand. Der über den Dewar ragende Teil der Kapillare wurde nun ausgepumpt (um etwaige, an der Kapillarenwand haftende Reste der zu analysierenden Verbindung zu entfernen, da eine Pyrolyse der Verbindung beim Abschmelzen Metall-

spiegelbildung zur Folge hat und solche Spiegel ein einwandfreies Abschmelzen des Rohres nicht zulassen. Danach wurde die Verbindung Analysenkapillare - Pumpe unterbrochen, mit N_2 bis etwa 10 Torr unter Atmosphärendruck geflutet und bei B abgeschmolzen. In dem abgeschmolzenen Rohr wurden die Proben zur CH-Analyse gebracht.

Metallanalysen

Metallanalysen wurden nach Möglichkeit pyrolytisch durchgeführt. Die Verbindung, die untersucht werden sollte, lieferte nach mehrmaliger Pyrolyse bei 400-500° einen einfach auswägbaren Spiegel.

Biespiel:

Zur Pyrolyse wurde ein Apparat nach Abbildung 11 verwendet. Das abgebildete Gerät war das Endergebnis einer Entwicklung anderer Pyrolysengeräte, die sich weniger gut eigneten. Das Gerät wurde durch Schliff A an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, so lange evakuiert bis das Hochfrequenzsuchgerät keine Wandfluoreszenz mehr zeigte, dann der Hochvakuumhahn geschlossen und im evakuierten Zustand gewogen. Erneut angeschlossen an die Hochvakuum-Apparatur wurde mit einem Dewar mit flüssigem N_2 bis zur Stelle E gekühlt, und dann wurden etwa 200 mg der zu analysierenden Substanz einkondensiert. Danach wurde der Dewar bis zur Stelle G höhergestellt, und so lange über F abgepumpt, bis keine Wandfluoreszenz mit dem Hochfrequenzsuchgerät zu beobachten war. Dann wurde bei B abgeschmolzen. Nach Abkühlen beider Teile des Pyrolysengerätes wurde wieder gewogen. Die Differenz ergab die Substanzeinwaage.

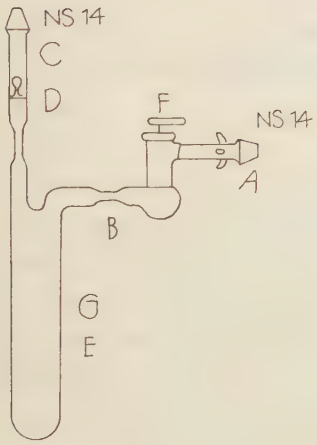


Abb 11

Nach Erhitzen des vollkommen abgeschmolzenen Gefäßes (ohne Hahnfett!) von der Abschmelzstelle B über E und G zum

gläsernen Zerschlagventil D auf 400-500° wurde das Gerät mittels der Schliffstelle C an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, Zerschlagventil D magnetisch durchgestoßen und die flüchtigen Pyrolyseprodukte abgepumpt. Dann wurde das Gerät mit N_2 gefüllt, gewogen und der Metallspiegel anschließend mit konzentrierter HNO_3 weggelöst. Das trockene Pyrolysengerät (samt den Glassplittern des Zerschlagventils) wurde an die Hochvakuum-Apparatur angebracht, abgepumpt, mit N_2 gefüllt und gewogen. Dadurch bekam man das Gewicht des Spiegels.
Molekulargewicht

Die flüssigen Substanzproben wurden in ein Schlenkrohr, das an der Hochvakuum-Apparatur angeschlossen war, einkondensiert. Das Schlenkrohr wurde anschließend unter N_2 von der HV-Apparatur entfernt und die flüssigen Proben in gläserne "Kirschen" (die vorher lange Zeit evakuiert wurden) eingesaugt und gewogen. Ihr Inhalt wurde unter N_2 in das Molekulargewichtsgerät hinausgepreßt.

3.2.5 Synthese von Tris(t-butyl)stiban

Tris(t-butyl)stiban wurde nach folgender Reaktion dargestellt:

$$Li_3Sb + 3\ (CH_3)_3CCl \longrightarrow [(CH_3)_3C]_3Sb + 3\ LiCl$$

In einer Reaktionsfalle wurde zu 76.23 mMol Li_3Sb, dargestellt aus 1.587 g (228.76 mMol) Li und 9.2937 g (76.23 mMol) Sb, unter N_2 zuerst 25 ml Diäthyläther und danach eine Lösung von 22.1 ml (228.7 mMol) t-Butylchlorid in 25 ml Diäthyläther einpipettiert. An die Reaktionsfalle wurde unter N_2 ein, mit einem Hg-Ventil versehener Rückflußkühler angesetzt. Das System wurde geschlossen, und das Reaktionsgemisch bis zum schwachen Sieden gebracht. Das Gemisch wurde unter magnetischem Rühren 100 Stunden am Rückfluß gekocht.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionssystem auf Zimmertemperatur gekühlt, N_2 zum Druckausgleich eingeleitet, die Reaktionsfalle unter N_2 von dem Rückflußkühler abgenommen und an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Die Reaktionsfalle wurde darauf auf -196° gekühlt und evakuiert. Dann wurden alle Leitungen zur Falle geschlossen und der Falleninhalt auf -60° erwärmt. Bei dieser Temperatur destil-

lierte Diäthyläther (p = 4 Torr) langsam ab. Nach Entfernung des Äthers wurden 3 Zwischenfallen an die Reaktionsfalle angeschlossen, wobei man die Temperatur der Reaktionsfalle langsam von -60° bis Zimmertemperatur erwärmen ließ. Der Inhalt der Reaktionsfalle wurde bei laufender Hg-Diffusionspumpe durch die oben genannten 3 Zwischenfallen geleitet. Die erste Zwischenfalle war auf -15° gekühlt, die zweite auf -40° und die letzte auf -196° ($p_{t\text{-Butylchlorid}}$ bei -15° = 5 Torr, bei -40° = 1.3 Torr).

Man findet in jeder zwischengeschalteten Falle Produkte. Die erste Falle (-15°) enthält das gewünschte Tris(t-butyl)-stiban. Die zweite Falle (-40°) enthält ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Die dritte Falle (-196°) enthält t-Butylchlorid, Reste von Diäthyläther und andere Produkte.

Falle I (-15°)

Die Falle enthält das Tris(t-butyl)stiban $[(CH_3)_3C]_3Sb$. Die Verbindung ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei -38° schmilzt. Die Ausbeute beträgt 0.2005 g oder 0.89% der Theorie. Die Verbindung ist löslich in Äther, Benzol und Cyclohexan.

Analysen:

Für $[(CH_3)_3C]_3Sb$

	% C	% H	% Sb	Molgewicht
berechnet:	49.17	9.286	41.54	293.09
gefunden:	48.09	9.17	42.32	282.31

Sb-Analysen wurden pyrolytisch durchgeführt.

Einwaage: 276.9 mg

Gewicht des Spiegels: 117.2 mg

$$\text{Sb-Gehalt} = \frac{(117.2)(100)}{276.9} = 42.32\ \%$$

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde kryoskopisch[24] in Benzol durchgeführt.

Menge Benzol: 20 ml, Einwaage: 287.6 mg, $\Delta t = 0.2988°$

$$M = \frac{(5.12)(287.6)}{(1.7468)(2.988)} = 282.31$$

Falle II (-40°)

Hierin befand sich bei Zimmertemperatur eine klare, chlorfreie, farblose Flüssigkeit. CH-Analysen ergaben einen Kohlenstoffgehalt von 84.10 % und einen Wasserstoffgehalt von 14.56 %, folglich einen Kohlenwasserstoffgehalt von 98.66 %. Molekulargewichtsbestimmungen (osmometrisch in Benzol) ergaben einen Wert von 238.

Gaschromatographieanalysen der Substanz (Perkin Elmer, analytisches Gaschromatographiegerät Typ 116 H, Helium als Trägergas 1.5 ml/min, "C"Typ Kolonnenfüllsubstanz, 180° Blocktemperatur) ergaben, daß die Substanz eine Mischung von zwei Verbindungen im Mengenverhältnis 1:2.3 mit einer Retentionszeitdifferenz von 1.85 Minuten. Das Hauptprodukt erschien zuerst.

Spektren von dem Gemisch im NaCl- und CsBr-Bereich wurden aufgenommen, um nach der "Fingerprintmethode" eine mögliche Identifizierung an Hand von bekannten C_{10}- bis C_{15}-Kohlenwasserstoffspektren zu finden. Die Methode war nicht anwendbar.

Zur Zeit der Versuche stand kein präparativer Gaschromatograph zur Verfügung.

3.2.6 Synthese von Tris(trimethylsilyl)stiban

Tris(trimethylsilyl)stiban wurde nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt:

$$Li_3Sb + 3\ (CH_3)_3SiCl \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_3Sb + 3\ LiCl$$

In der Reaktionsfalle wurden zu 37.63 mMol Li_3Sb, hergestellt aus 783.3 mg (112.89 mMol) Li und 4.5814 g (37.63 mMol) Sb, unter N_2 zuerst 15 ml Diäthyläther und danach eine Lösung von 14.28 ml (112.9 mMol) Trimethylchlorsilan in 15 ml Diäthyläther einpipettiert. Im N_2-Strom wurde an die Reaktionsfalle ein Rückflußkühler mit Hg-Ventil angesetzt. Das System wurde geschlossen und das Reaktionsgemisch bis zum schwachen Sieden erwärmt, 70 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei gleichzeitig magnetisch gerührt wurde.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionssystem auf Zimmertemperatur abgekühlt, N_2 zum Druckausgleich eingeleitet, Die Reaktionsfalle unter N_2 von dem System entfernt und an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Die Reaktionsfalle wurde auf -196° gekühlt und evakuiert. Anschließend wurde die Falle auf -60° erwärmt ($p_{Diäthyläther}$ = 4 Torr) und Äther langsam abdestilliert.
Nach Entfernung des Äthers wurde das Reaktionsgemisch (nach Trennung der Verbindung Falle - HV-Apparatur) auf Zimmertemperatur erwärmt und 2 Zwischenfallen an die Reaktionsfalle angeschlossen. Die erste Falle wurde auf -62° gekühlt ($p_{Trimethylchlorsilan}$ bei -62° = 1 Torr), die zweite auf -196°. Das Reaktionsgemisch wurde bei laufender Hg-Diffusionspumpe durch die zwei Fallen geleitet.
Falle I (-62°)

Hier sammelte sich das gewünschte Tris(trimethylsilyl)-stiban. Tris(trimethylsilyl)stiban ist bei Zimmertemperatur eine farblose, klare Flüssigkeit, die bei -1° bis $+1^{\circ}$ schmilzt. Die Ausbeute betrug 10.3 g oder 80 % der Theorie.
Analysen:
Für $[(CH_3)_3Si]_3Sb$

	% C	% H	Molgewicht
berechnet:	31.67	7.97	341.34
gefunden:	28.0	8.17	320.0

Das Molekulargewicht[24] wurde kryoskopisch in Benzol ermittelt.

Menge Benzol: 20 ml, Einwaage: 97.95 mg, $\Delta t = 0.0897^{\circ}$

$$M = \frac{(5.12)(97.95)}{(1.7468)(0.897)} = 320$$

Pyrolytische Versuche zur Bestimmung des Si+Sb-Gehalts führten nicht zum Ziel. Nach Öffnung des Pyrolyseanalysegerätes in der HV-Apparatur fanden sich sowohl Gase als auch eine Flüssigkeit als Zersetzungsprodukte, jedoch kein elementares Antimon oder Silicium. Eine totale Zersetzung der Verbindung bis zu den Elementen fand also nicht statt.

Tris(trimethylsilyl)stiban ist das empfindlichste dieser Stibane. Die verbindung ist ziemlich lichtempfindlich, zuerst wird sie gelblich, und dann findet allmählich eine Metallabscheidung statt. Die Verbindung hat einen Dampfdruck zwischen 10^{-2} und 10^{-4} Torr bei Zimmertemperatur und ist in Benzol, Äther und Cyclohexan löslich. Die ätherische Lösung von Tris(trimethylsilyl)stiban entzündet sich an der Luft, die reine Verbindung kann sich unter Umständen ebenfalls entzünden.

Falle II (-196°)

Hier sammelten sich nicht umgesetztes Trimethylchlorsilan und Reste von Diäthyläther.

3.2.7 Synthese von Tris(trimethylgermyl)stiban

Tris(trimethylgermyl)stiban wurde nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt:

$$Li_3Sb + 3\ (CH_3)_3GeBr \longrightarrow [(CH_3)_3Ge]_3Sb + 3\ LiBr$$

In einer Reaktionsfalle wurden zu 36.88 mMol Li_3Sb, dargestellt aus 767.7 mg (116.4 mMol) Li und 4.491 g (36.88 mMol) Sb, unter N_2 zuerst 15 ml Diäthyläther und dann eine Lösung von 14.08 ml (110.6 mMol) Trimethylbromgerman in 15 ml Diäthyläther rasch einpipettiert. Auf die Reaktionsfalle wurde unter N_2 ein Rückflußkühler mit Hg-Ventil gesetzt. Das System wurde geschlossen, und das Reaktionsgemisch bis zum schwachen Sieden gebracht. Das Gemisch wurde 70 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei gleichzeitig magnetisch gerührt wurde.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt, N_2 zum Druckausgleich eingeleitet, die Reaktionsfalle unter N_2 von dem Rückflußkühler getrennt und an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Die Reaktionsfalle wurde auf -196° eingefroren und evakuiert. Alle Leitungen zur Falle wurden geschlossen und der Falleninhalt auf -60° erwärmt. Bei dieser Temperatur destillierte Diäthyläther langsam ab ($p_{Äther}$ bei -60° = 4 Torr). Nach Entfernung des Äthers wurden zwei Zwischenfallen an die Reaktionsfalle angeschlossen, wobei man die Temperatur der Reaktionsfalle langsam von -60° auf Zimmertemperatur steigen ließ. Der Reak-

tionsfalleninhalt wurde bei laufender Hg-Diffusionspumpe durch die 2 Zwischenfallen geleitet. Die erste Zwischenfalle war auf -20° gekühlt ($p_{Trimethylbromgerman}$ bei -25° = 0.1 Torr), die zweite auf -196°.

Falle I (-20°)

Hierin befindet sich das Tris(trimethylgermyl)stiban. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei 11 bis 13° schmilzt. Die Ausbeute betrug 14.95 g oder 85% der Theorie.

Analysen:

Für $[(CH_3)_3Ge]_3Sb$				
	C %	H %	(Sb+Ge)%	Molgewicht
berechnet:	22.76	5.73	71.5	474.87
gefunden:	21.64	5.62	69.4	472.3

(Sb+Ge)-Analysen wurden pyrolytisch durchgeführt.

Einwaage: 618.0 mg

Gewicht des Spiegels: 428 mg

$$\%(Ge+Sb)\text{-Gehalt} = \frac{42800}{618} = 69.4\ \%$$

Die Molekulargewichtsbestimmung[24] wurde kryoskopisch in Benzol durchgeführt.

Menge Benzol: 20 ml, Einwaage: 77.3 mg, Δt: 0.048°

$$M = \frac{(5.12)(773)}{(1.7468)(4.8)} = 472.3$$

Tris(trimethylgermyl)stiban wird an der Luft fest. Es entsteht ein weißer Körper, wahrscheinlich das Stibanoxid. Die Verbindung ist in Benzol, Cyclohexan und Äther löslich.

Falle II (-196°)

Hier findet man Ätherreste und nicht umgesetztes Trimethylbromgerman.

3.2.8 Synthese von Tris(trimethylstannyl)stiban

Diese Verbindung wurde nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt:

$$Li_3Sb + 3\ (CH_3)_3SnCl \longrightarrow [(CH_3)_3Sn]_3Sb + 3\ LiCl$$

In der Reaktionsfalle wurde zu 12.96 mMol Li_3Sb, dargestellt aus 269.7 mg (38.88 mMol) Li und 1.578 g (12.96 mMol) Sb, unter N_2 zuerst 25 ml Diäthyläther und danach eine Lösung aus 7.76 g (38.94 mMol) Trimethylchlorstannan in 25 ml Diäthyläther rasch einpipettiert. Im N_2-Strom wurde an die Reaktionsfalle ein Rückflußkühler mit Hg-Ventil angesetzt. Das System wurde geschlossen und das Reaktionsgemisch unter magnetischem Rühren bis zum schwachen Sieden gebracht und 70 Stunden am Rückfluß gekocht.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionssystem bis auf Zimmertemperatur gekühlt, N_2 zum Druckausgleich eingeleitet, die Reaktionsfalle unter N_2 von dem System entfernt und das Reaktionsgemisch mit 50 ml Diäthyläther verdünnt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter N_2 filtriert, wobei man ein feines Papierfilter verwendete. Glasfritten (G-2, G-3, G-4) waren nicht wirksam genug. Vor der Filtration wurde das ganze Filtriergerät 2 Tage bei laufender Hg-Diffusionspumpe evakuiert um Feuchtigkeitsspuren, insbesondere von dem Papierfilter, zu entfernen. Das Filtrat lief in eine Art Sublimationsfalle, wie sie Abbildung 12 zeigt. Das Filtrat gelangte in die Sublimationsfalle bei B. Unter N_2 wurde die Sublimationsfalle an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, die bei B bzw.D befindliche Substanz mit flüssigem N_2 eingefroren und evakuiert. Anschließend wurde die Sublimationsfalle auf -60° erwärmt, wobei Diäthyläther langsam abdestillierte ($p_{Äther}$ -60° = 4 Torr). Auf dem Boden der Sublimationsfalle bleibt ein rotstichig-weißer, bei Zimmertemperatur fester Körper zurück. Bei abgestellter Pumpe wurde nun die Sublimationsfalle auf Zimmertemperatur erwärmt und der Falleninhalt mittels eines Fönes zum

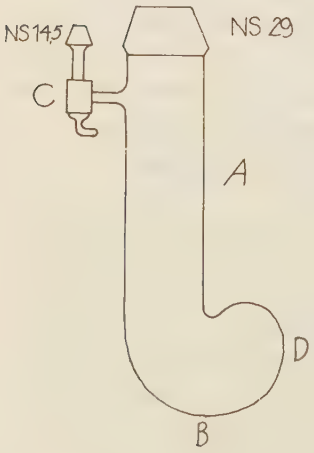


Abb 12

Schmelzen gebracht, bis die geschmolzene Flüssigkeit die Stelle B der Falle erreicht hatte. Dann wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei sie erstarrte.

Unter N_2, eingeleitet durch den HV-Hahn C, wurde die Sublimationsfalle von der HV-Apparatur abgenommen, in eine horizontale Stellung gebracht, der NS 29 Schliff mit einer Schliffkappe verschlossen und die Falle über Hahn C wieder an das Hochvakuum-System angeschlossen. Nun wurde die Falle evakuiert, einige Zeit bei Zimmertemperatur abgepumpt (Trimethylchlorstannan sublimierte bei Zimmertemperatur langsam ab) und bei laufender Hg-Diffusionspumpe der "Bauch" D der Sublimationsfalle in ein Ölbad von 45° getaucht. Die Stelle A wurde mit einem, mit kaltem Wasser getränkten Tuch gekühlt. Der feste Körper bei D schmolz, und eine weiße, feste Verbindung destillierte an die Stelle A ab. Die Prozedur Schmelzen-Destillieren wurde so oft fortgesetzt, bis das Sublimat chlorfrei war (zur Analyse wurde das Sublimat mit HNO_3 zerstört und Cl mit $AgNO_3$ nachgewiesen). Zurück blieb etwa 1 g einer schwer beweglichen, zähen, roten Flüssigkeit (höhere Stannane?). Das Sublimat erwies sich als das gewünschte Tris-(trimethylstannyl)stiban.

Tris(trimethylstannyl)stiban entsteht in einer Ausbeute von 6.39 g oder 80 % der Theorie. Die Verbindung ist ein fester, farbloser, kristalliner Körper, der bei 39° schmilzt.
Analysen:
Für $[(CH_3)_3Sn]_3Sb$

	C %	H %	Sn %	Sb %	Molgewicht
berechnet:	17.62	4.439	58.07	19.86	613.7
gefunden:	17.64	4.68	57.49	19.41	621.2

Sn und Sb wurden auf folgende Weise bestimmt: Die Verbindung wurde in konz. HNO_3 zerstört, Sn als SnO_2, Sb^{25} als Sb_2S_3 ausgewogen.
Einwaage: 1501.1 mg
Es wurden 406.5 mg Sb_2S_3 oder (nach dem empirischen Faktor^{25}) 291.39 mg Sb und 1095.5 mg SnO_2 oder 863 mg Sn gefunden.

$$\% \text{ Sn} = \frac{86300}{1501,1} = 57.49\ \%$$

$$\% \text{ Sb} = \frac{29139}{1501.1} = 19.41\ \%$$

Die Molekulargewichtsbestimmung[24] wurde kryoskopisch in Benzol durchgeführt.

Menge Benzol: 20 ml, Einwaage: 608.3 mg, $\Delta t = 0.287^{\circ}$

$$M = \frac{(5.12)(608.3)}{(1.7468)(2.87)} = 621.2$$

Tris(trimethylstannyl)stiban wird bei Zimmertemperatur unter Lichteinfluß langsam rötlich. Die Verbindung kann durch Sublimation wieder gereinigt werden. Sie ist in Diäthyläther, Benzol und Cyclohexan löslich.

3.2.9 Versuch zur Synthese von Tris(trimethylplumbyl)stiban

Es wurde versucht, Tris(trimethylplumbyl)stiban auf analoge Weise wie die anderen, in dieser Arbeit beschriebenen Stibane zu synthetisieren, aber der Versuch führte nicht zum Erfolg:

$$3\ (CH_3)_3PbBr + Li_3Sb \not\rightarrow [(CH_3)_3Pb]_3Sb + 3\ LiBr$$

In der Reaktionsfalle wurde zu 10.83 mMol Li_3Sb, dargestellt aus 225.5 mg (32.49 mMol) Li und 1.319 g (10.83 mMol) Sb, unter N_2 zuerst 30 ml Diäthyläther einpipettiert und dann eine Suspension von 10.83 g (32.49 mMol) Trimethylbromplumban in 100 ml Diäthyläther zugegeben (Trimethylbromplumban ist in Diäthyläther sehr wenig löslich). Im N_2-Strom wurde auf die Reaktionsfalle ein Rückflußkühler mit Hg-Ventil gesetzt. Das System wurde geschlossen, das Reaktionsgemisch bis zum schwachen Sieden gebracht und 70 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei gleichzeitig magnetisch gerührt wurde.

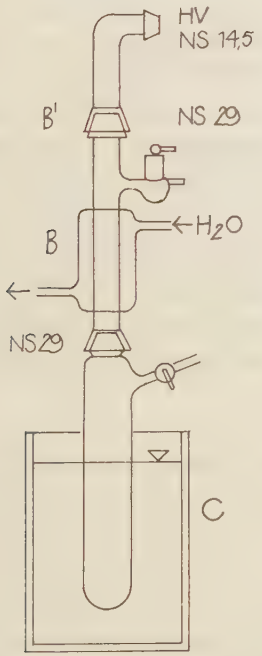
Nach Beendigung der angegebenen Reaktionszeit wurde das Reaktionssystem auf Zimmertemperatur abgekühlt, N_2 zum Druckausgleich eingeleitet, die Reaktionsfalle unter N_2 vom Kühler abgenommen und das Reaktionsgemisch mit 100 ml Diäthyläther verdünnt. Das verdünnte Gemisch wurde unter N_2 in eine Falle

mit seitlichem HV-Hahn filtriert. Da alle anderen Stibanderivate ($[(CH_3)_3E]_3Sb$, E = C, Si, Ge, Sn) in Diäthyläther löslich waren, war zu erwarten, daß auch das $[(CH_3)_3Pb]Sb]$ löslich sein würde, während nicht in Reaktion getretenes $(CH_3)_3PbCl$ und Li_3Sb als unlöslicher Rückstand verbleiben müßte.

Die Falle mit dem Filtrat wurde unter N_2 an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, mit flüssigem N_2 gekühlt, evakuiert und auf -60° erwärmt, wobei Diäthyläther abdestillierte. ($p_{Äther}$ -60° = 4 Torr). Nach Entfernung des Äthers blieb ein weißer, fester Rückstand zurück.

Die Filtratfalle wurde unter N_2 von der HV-Apparatur entfernt, an das Sublimationsgerät B (Abbildung 13) angeschlossen und über Schliff B wieder mit dem Hochvakuum-System verbunden. Das Sublimationssystem wurde evakuiert und (bei laufender Hg-Diffusionspumpe) mittels des Ölbads C allmählich auf 150° erwärmt. Nach dem Gang der Flüchtigkeit in der Reihe der dargestellten Stibanderivate, sollte $[(CH_3)_3Pb]_3Sb$ bei etwa 80° sublimieren. Bis 150° sublimierte jedoch nichts.

Abb 13



Der Versuch, Tris(trimethylplumbyl)stiban herzustellen, führte demnach nicht zum Ziel. Vielleicht lag der Mißerfolg daran, daß $(CH_3)_3PbBr$ in Diäthyläther nicht löslich war - also nicht reagieren konnte. Es wurde lediglich Li spektroskopisch in dem Rückstandsprodukt festgestellt.

3.2.10 Versuch zur Synthese von Tris(t-butyl)arsan

Es wurde versucht, nach folgender Reaktionsgleichung Tris(t-butyl)arsan herzustellen:

$$3\ (CH_3)_3CCl\ +\ Li_3As \not\rightarrow [(CH_3)_3C]_3As\ +\ 3\ LiCl$$

In der Reaktionsfalle wurde zu 26.45 mMol Li_3As, dargestellt aus 550.6 mg (79.35 mMol) Li und 1.9813 g (26.45 mMol) As, unter N_2 25 ml Diäthyläther und danach eine Lösung von 50 ml Diäthyläther und 86.6 ml (26.45 mMol) t-Butylchlorid einpipettiert. An die Reaktionsfalle wurde ein Rückflußkühler mit Hg-Ventil unter N_2 angesetzt. Das System wurde geschlossen und das Reaktionsgemisch bis zum schwachen Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde 70 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei gleichzeitig magnetisch gerührt wurde.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionssystem auf Zimmertemperatur gekühlt, N_2 zum Druckausgleich eingeleitet, die Reaktionsfalle unter N_2 abgenommen und an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Die Reaktionsfalle wurde auf -196° eingefroren und evakuiert. Dann wurde der Falleninhalt über 3 Zwischenfallen bei ziehender Hg-Diffusionspumpe fraktioniert destilliert. Die erste Zwischenfalle war auf -25°, die zweite Zwischenfalle auf -60° und die letzte Falle auf -196° gekühlt. Bei -60 bis 20° destillierte Diäthyläther und t-Butylchlorid ab ($p_{Diäthyläther}$ bei -60° = 4 Torr; $p_{t\text{-Butylchlorid}}$ bei -19° = 40 Torr). Wenn Tris(t-butyl)arsan entstanden wäre, dann müßte es sich in der Falle I (-25°) kondensiert haben.

Falle I (-25°)
Hier fand sich nichts.
Falle II (-60°)
Enthielt nur t-Butylchlorid.
Falle III (-196°)
Hier fand man Diäthyläther.

Es entstand kein Tris(t-butyl)arsan.

3.2.11 Synthese von Tris(trimethylgermyl)arsan

Tris(trimethylgermyl)arsan wurde nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt:

$$3\ (CH_3)_3GeBr\ +\ Li_3As \longrightarrow [(CH_3)_3Ge]_3As\ +\ 3\ LiBr$$

In der Reaktionsfalle wurden zu 1.96 g (20.47 mMol) Li_3As, hergestellt aus 426.2 mg (61.41 mMol) Li und 1.5338 g (20.47 mMol) As, unter N_2 15 ml Diäthyläther und dann eine Lösung von 7.85 ml (61.41 mMol) Trimethylbromgerman in 10 ml Diäthyläther rasch einpipettiert. Auf die Reaktionsfalle wurde unter N_2 ein Rückflußkühler mit Hg-Ventil gesetzt. Das System wurde geschlossen und das Reaktionsgemisch zum schwachen Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde 4 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei gleichzeitig magnetisch gerührt wurde.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur gekühlt, N_2 zum Druckausgleich eingeleitet, die Reaktionsfalle unter N_2 von dem Rückflußkühler abgenommen und an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Die Reaktionsfalle wurde auf -196° eingefroren und evakuiert. Alle Leitungen zur Falle wurden geschlossen und der Falleninhalt auf -60° erwärmt. Aus der sich allmählich auf Zimmertemperatur erwärmenden Reaktionsfalle wurden die Reaktionsprodukte durch 3 hintereinandergeschaltete Zwischenfallen bei laufender Hg-Diffusionspumpe abdestilliert. Die erste Zwischenfalle war auf -20° gekühlt ($p_{Trimethylbromgerman}$ bei -25° = 0.1 Torr), die zweite auf -60° ($p_{Diäthyläther}$ bei -60° = 4 Torr) und die dritte Falle auf -196°.

Falle I (-20°)
Hier fand sich bei Zimmertemperatur ein Gemisch aus einem Festkörper und einer Flüssigkeit.
Falle II (-60°)
Enthielt Trimethylbromgerman.
Falle III (-196°)
Hier fand man Diäthyläther.

Die Verbindungen, die Falle I enthielt, konnten auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit getrennt werden. Der feste

Körper ist der bei weitem flüchtigste Bestandteil.

Die Trennung konnte entweder durch klassische Fraktionierung oder mittels des Apparats auf Abbildung 12 erreicht werden.

Die bei Vorversuchen verwandte klassische Trennung war die fraktionierte Kondensation im Hochvakuum. Dazu wurde der Inhalt der Falle I auf 20° erwärmt, die Dämpfe durch eine Falle von -20° hindurch in eine Falle von -196° geleitet. In der Falle von -20° kondensierte sich der Festkörper. Sobald die Flüssigkeit anfing zu destillieren, wurde die Fraktionierung unterbrochen.

Einfacher und sauberer war die Trennung bei Verwendung des Sublimationsgerätes in Abbildung 11. Dazu wurde die Falle I unter N_2 von der HV-Apparatur entfernt, das Sublimationsgerät an die Falle angeschlossen und das System evakuiert. Bei Verwendung von Kühlwasser (etwa 10° in München) und bei Zimmertemperatur sublimiert der feste Körper ab und hinterläßt die flüssige Verbindung.

Fester Körper

Der farblose Festkörper (0.5 g) schmilzt im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen bei 130-132°; er enthält Brom.

Analysen:

CH-Analysen ergaben 20.3 % C und 5.8 % H.

Die Molekulargewichtsbestimmung[24] wurde kryoskopisch in Benzol durchgeführt,

Menge Benzol: 20 ml, Einwaage: 94.9 mg, $\Delta t = 0.1525°$

$$M = \frac{(5.12)(94.9)}{(1.7408)(1.525)} = 183.03$$

Es war nicht sicher ob der Festkörper eine einheitliche Substanz war.

Flüssige Substanz

Die flüssige Substanz ist das gewünschte Tris(trimethylgermyl)arsan. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit. Sie schmilzt bei 4°. Die Ausbeute betrug 6.6 g oder 75.34 % der Theorie.

Analysen:

Für $[(CH_3)_3Ge]_3As$

	C %	H %	Molgewicht
berechnet:	25.25	6.353	427.97
gefunden:	25.25	6.47	427.9

Die Molekulargewichtsbestimmung[24] wurde kryoskopisch in Benzol durchgeführt.

Menge Benzol: 20 ml, Einwaage: 174.6 mg, $\Delta t = 0.12^{\circ}$

$$M = \frac{(5.12)(174.6)}{(1.7408)(1.2)} = 427.9$$

Das farblose Tris(trimethylgermyl)arsan wird bei Zimmertemperatur unter Lichteinwirkung schwach gelb. Die Verbindung löst sich in Benzol, Diäthyläther und Cyclohexan.

3.2.12 Synthese von Tris(trimethylstannyl)arsan

Tris(trimethylstannyl)arsan wurde in nicht reinem Zustand nach folgender Reaktion dargestellt:

$$3\ (CH_3)_3SnCl + Li_3As \longrightarrow [(CH_3)_3Sn]_3As + 3\ LiBr$$

In der Reaktionsfalle wurde zu 1.6 g (16.71 mMol) Li_3As, hergestellt aus 347.9 mg (50.13 mMol) Li und 1.252 g (16.71 mMol) Sb, unter N_2 zuerst 20 ml Diäthyläther, und dann eine Lösung von 15.66 g (16.71 mMol) Trimethylchlorstannan in 30 ml Diäthyläther rasch einpipettiert. Im N_2-Strom wurde auf die Reaktionsfalle ein Rückflußkühler mit Hg-Ventil gesetzt. Das System wurde geschlossen, das Reaktionsgemisch bis zum schwachen Sieden gebracht und 5 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei gleichzeitig magnetisch gerührt wurde.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf Zimmertemperatur gekühlt, N_2 in die Apparatur zum Druckausgleich eingeleitet und unter N_2 filtriert (wie bei der Darstellung von $[(CH_3)_3Sn]_3Sb$ beschrieben). Die Filtrationsfalle wurde dann unter N_2 an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, auf -196° gekühlt, evakuiert und dann bei -60° der Diäthyläther abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und bei laufender Hg-Diffusionspumpe die Dämpfe des Reaktionsgemisches durch zwei unterschiedlich gekühlte Fallen geleitet,

deren Temperaturen man von Fall zu Fall variierte. In der ersten gekühlten Falle fand man nach dem Auftauen immer zwei Komponenten, eine flüssige und eine feste Phase. Trimethylchlorstannan hat ein Fp.37-38°C, die flüssige Phase könnte das gewünschte Tris(trimethylstannyl)arsan sein. Auf Grund von verschiedenen Flüchtigkeiten war bei einem Temperaturinterval 0°-40° eine Trennung nicht möglich. Für analytische Zwecke wurde eine mechanische Trennung durch Absaugen der Flüssigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß die Flüssigkeit Tris(trimethylstannyl)arsan ist.
Analysen:
Für $[(CH_3)_3Sn]_3As$

	C %	H %	Molgewicht
berechnet:	19.08	4.80	566.27
gefunden:	19.93	4.95	593

Die Molekulargewichtsbestimmung[24] wurde kryoskopisch in Benzol durchgeführt.

Menge Benzol: 20 ml, Einwaage: 161.1 mg, $\Delta t = 0.080^{\circ}$

$$M = \frac{(5.12)(161.1)}{(1.7408)(0.8)} = 593$$

Die so mechanisch getrennte Flüssigkeit ist bei Zimmertemperatur eine klare, farblose Verbindung.

4 PHYSIKALISCHER TEIL

4.1 Theorie

Verbindungen des Typs $Sb[E^{IV}(CH_3)_3]_3$ und $As[E^{IV}(CH_3)_3]_3$ können als Massenpunktmodelle und im freien molekularen Zustand (einzelne, wenig gegenseitig beeinflußte Moleküle) in drei geometrischen Konfigurationen auftreten. Diese drei Möglichkeiten zeigen Abbildungen 16,14 und 15.

Auf Grund des Protonenresonanz-Spektrums sind die Methylgruppen ($-CH_3$) im Energiebereich der Schwingungsspektrokopie frei drehbar. Als Vereinfachung kann man daher die Methyl-Gruppen als Massenpunkte ansehen. Auf Grund dieser Vereinfachung hat man nun zwei Symmetreiklassen als Grenz-Konfigurationen zu beachten: die planare C_{3h}-Konfiguration und die pyramidale C_{3v}-Konfiguration.

Dipolmessungen, durchgeführt in einem inerten Lösungsmittel, sollten als erste Näherung bei einer C_{3h}-Konfiguration ein Dipolmoment von O ergeben und ein positives Dipolmoment bei der C_{3v}-Konfiguration.

Durch Anwendung der Auswahlregeln sollte es möglich sein, zwischen einer C_{3v}- und einer C_{3h}-Konfiguration zu unterscheiden.

4.2 Dipolmessungen

Dipolmessungen wurden in Benzol bei 25^{o} nach der Methode von GUGGENHEIM[26] durchgeführt. Dazu wurden die flüssigen Verbindungen in ein Schlenkrohr einkondensiert, unter N_2 in das Dipolmeßgerät gebracht und dort mit Benzol verdünnt. Die festen Verbindungen wurden ebenfalls unter N_2 in einem Schlenkrohr in das Dipolmeßgerät eingesetzt und dort mit Benzol verdünnt. Folgende Dipolwerte wurden gemessen:

$[(CH_3)_3Si]_3Sb$	1.499 [Debye Einheiten]
$[(CH_3)_3Ge]_3Sb$	1.378 [Debye Einheiten]
$[(CH_3)_3Sn]_3Sb$	1.7 [Debye Einheiten]

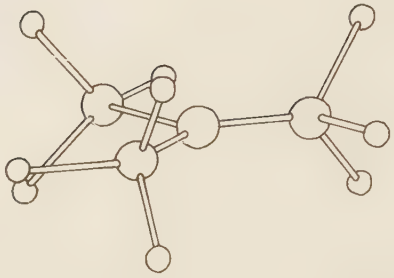


Abb. 14

Abb. 15

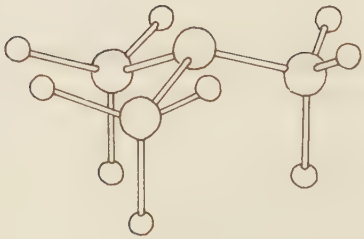


Abb. 16

Als Vergleich einige Dipolwerte von Antimonhalogeniden bei denen die pyramidale C_{3v}-Struktur erwiesen ist:

	Dipol in Benzol bei 25°	Dipol in Gasphase	
$SbCl_3$	3.75	3.9	[Debye Einheiten]
$SbBr_3$	3.28	2.8	[Debye Einheiten]
SbJ_3	1.58	-	[Debye Einheiten]

4.3 Infrarot-, Fernes Infrarot- und RAMAN-Spektren

4.3.1 Probenentnahme

Von äußerster Wichtigkeit waren reine Proben, die dann auch ohne Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit spektroskopiert werden sollten. Für das ferne Infrarot war es nicht möglich, käufliche NaCl- oder CsBr-Küvetten zu verwenden, weil diese im fernen IR selbst absorbieren. Infolgedessen wurde mit selbst hergestellten Kunststoffküvetten gearbeitet.

Für die bei Zimmertemperatur flüssigen Verbindungen wurde das Probenentnahmegerät nach Abbildung 17 verwendet. Das Gerät wurde über Schliff C an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, wobei Hahn D offenstand, und so lange evakuiert, bis keine Wandfluoreszenz mit dem Hochfrequenzsuchgerät mehr festzustellen war. Darauf wurde die zu untersuchende Verbindung bei A einkondensiert. Als genügend Substanz einkondensiert war (etwa 0.5 bis 1 ml), wurde der Hahn D zugedreht, der Dewar entfernt, und das Gerät bis auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei die Probe schmolz und sich bei F sammelte. Darauf wurde das Gerät mit N_2 bis Atmosphärendruck gefüllt, Hahn D zugedreht, und das Gerät von der HV-Apparatur abge-

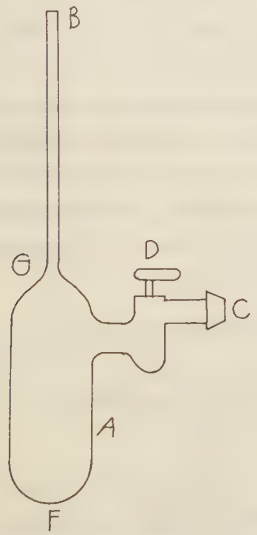


Abb. 17

nommen. Unter Ausspülen mit N_2 wurde dann eine N_2-Schlauchleitung an Schliff C angebracht und N_2 langsam bis zu einem Überdruck von etwa 3 Torr eingeleitet. Dann wurde Hahn D geöffnet, die Nadelspitze bei B abgebrochen, und die Nadel im N_2-Strom in die kleine Öffnung der IR-Küvette gesenkt. Für kurze Zeit wurde jetzt die N_2-Zufuhr unterbrochen, das Entnahmegerät um die Achse D-C um 180° gedreht, wobei sich die flüssige Probe bei G sammelte. Nachdem sich der größte Teil der Probe an Stelle G befand, wurde vorsichtig der N_2-Druck erhöht, bis die flüssige Probe in die Küvette gepreßt war.

Feste Proben werden unter N_2 aus einem Schlenkrohr mit einer Abgießvorrichtung in die IR-Küvetten gebracht.

Ramanspektren von Flüssigkeiten wurden unter Verwendung eines Gerätes nach Abbildung 10 aufgenommen. Es wurden RAMAN-Küvetten von 2 mm Rohrdurchmesser und 25 cm Länge verwendet. Zum Füllen wurde die gleiche Arbeitsmethodik verwandt wie für die Probenentnahme zur CH-Analyse. Das RAMAN-Rohr wurde etwa 18 cm hoch gefüllt.

Die RAMAN-Rohre für die Aufnahme von Ramanspektren von Tris(trimethylstannyl)stiban wurden auf folgende Weise gefüllt: Man verwendete das Gerät nach Abbildung 12. Auf den Schliff NS 29 wurde eine NS 29 Hülse gesteckt, an die ein etwa 25 cm langes Rohr von 2 mm Durchmesser angeschmolzen war. Die Probe wurde an die Stelle A sublimiert, das ganze Gerät in eine vertikale Stellung gebracht, wodurch die Kapillare nach unten zeigte. Hierauf wurde die Probe mit einem Fön geschmolzen, so daß sie in die Kapillare floß. Das RAMAN-Rohr wurde abgeschmolzen, als es 18 cm hoch gefüllt war.

4.3.2 Verwendbarkeit von Fenstern und Küvetten im fernen Infrarot

Da NaCl- und CsBr-Fenster im fernen IR absorbieren, mußten Fenster aus Kunststoff verwendet werden.

Zur Verfügung standen handelsübliche Folien und Platten aus Niederdruckpolyäthylen, deren Durchlässigkeiten gemessen wurden. Die Durchlässigkeiten und die Gestalt der beiden stärksten Eigenbanden im Bereich von 33 bis 800 cm^{-1} für Polyäthylen

verschiedener Hersteller finden sich in der Tabelle 1 verglichen. Außerdem wurden Silicium, Teflon und Quarz in die Tabelle mit aufgenommen.

Die Durchlässigkeit von Vestolen 120 für Infrarotstrahlung ist besonders im kurzwelligen Bereich gut. Der Kristallinitätsgrad (Schärfe und Gestalt der Bande bei 72 cm^{-1}) ist bei allen Polyäthylensorten gleich. Teflon und Quarz sind unbrauchbar, sie zeigen nämlich zunehmend starke Streuung mit abnehmender Wellenzahl.

Es wurden zwei Küvettentypen verwendet: Typ I (Abbildung 18) besaß als Fenster sehr dünne Polyäthylenfolien. Dieser Typ hatte den Vorteil, daß das Fenstermaterial nur geringfügig absorbierte, die Messung somit nur unwesentlich beeinflußt wurde. Ihr Nachteil war, daß durch die dünnen Polyäthylenfolien bei hohen Temperaturen (30 - 50°) langsam die zu spektroskopierenden Substanzen diffundierten, die dann an der Luft oxydierten bzw. hydrolysierten. Dadurch wurden die Messungen verfälscht. Dieser Typ I konnte somit nur für Substanzen verwendet werden, die auch bei tiefen Temperaturen (etwa 0°) füssig waren. Dazu wurden die Folien in kühlbare Küvettenhalterungen aus Messing gespannt.

Typ II besaß Fenster aus starken, demgemäß stark absorbierenden Polyäthylenfolien. Sie waren auch bei 30 - 50° dicht.

Für den Typ I wurden die Folien mit einem Handschweißgerät zu Säckchen verarbeitet, die nur einmal benutzt wurden. Ein Abstandstück aus Teflon ermöglichte es, die Schichtdicken ungefähr einzustellen (Abb.20).

Abb. 20

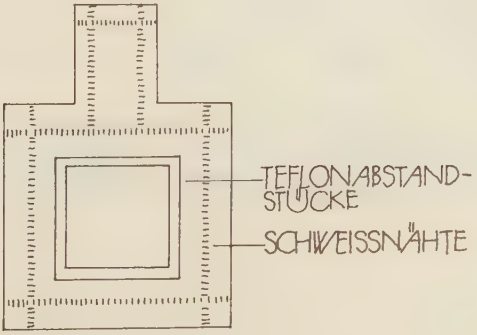
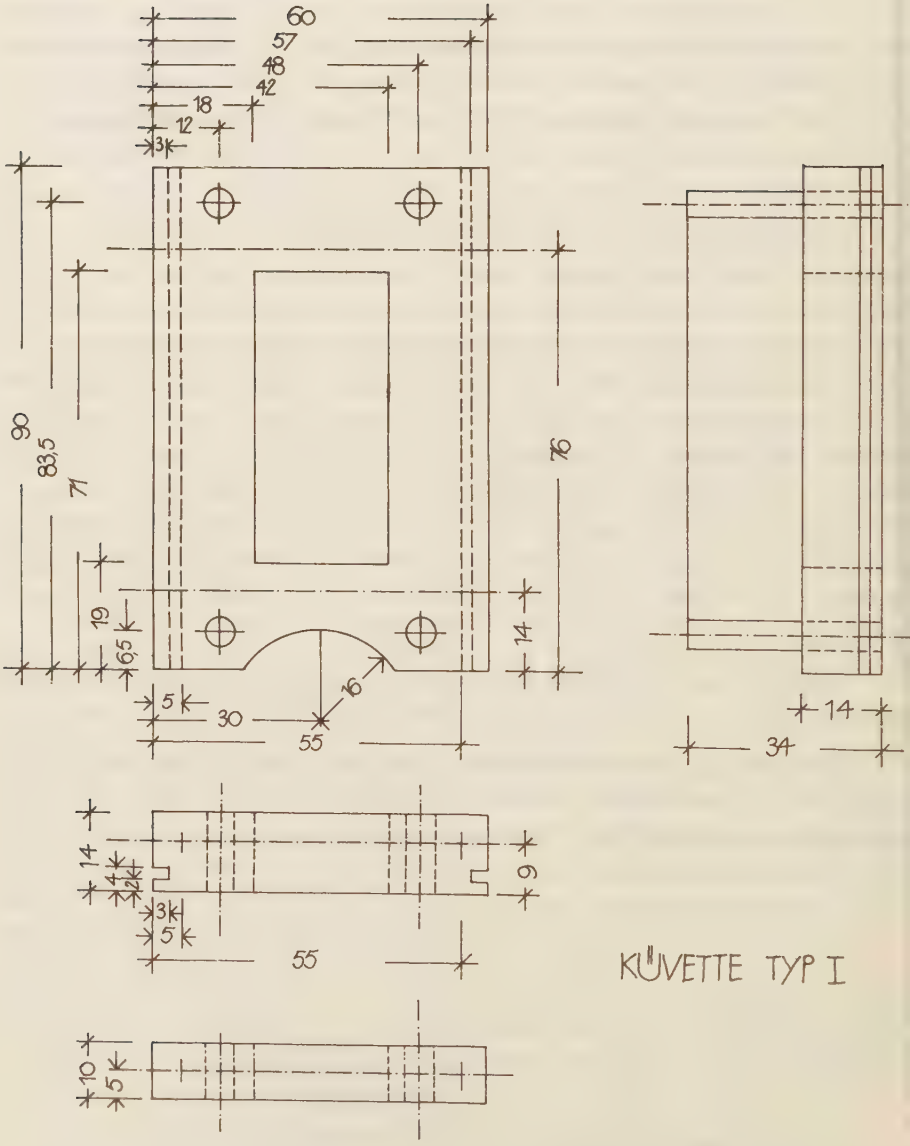
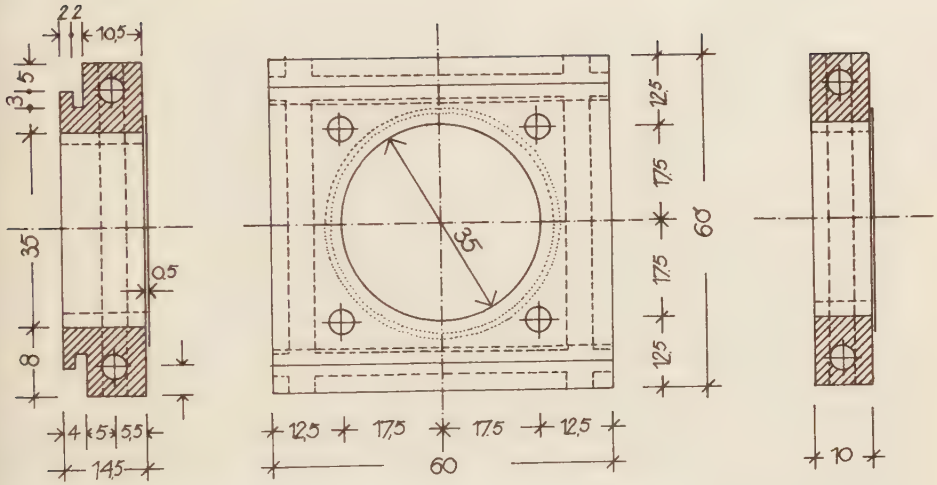


Abb. 18

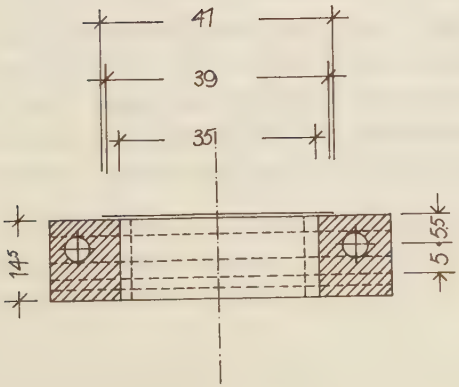


KÜVETTE TYP I

Abb. 19



KÜVETTE TYP II



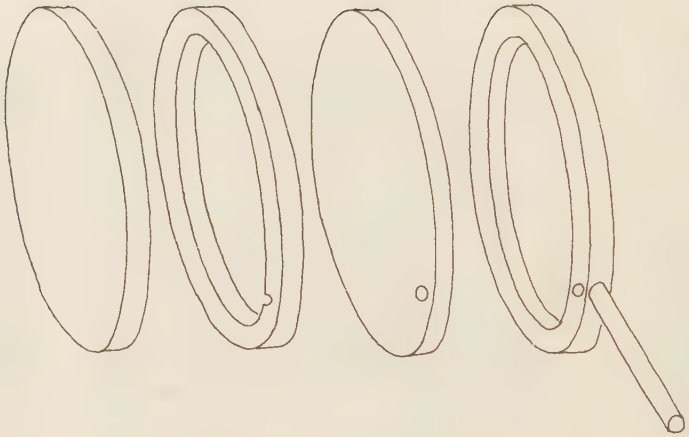


Abbildung 21 zerlegbare Küvette Typ II Anordnung der Polyäth.-Fenster und Teflondichtungen

Durch das seitliche V2A-Röhrchen gelangt die Flüssigkeit in den Innenraum zwischen den beiden Polyäthylenplatten.

Der äußere Teflonring ist mit zwei aufeinanderstoßenden Bohrungen versehen. Die daran anschließende Polyäthylenplatte ist ebenfalls durchbohrt. Der mittlere Teflonabstandsring (beliebige Schichtdicke) hat eine Aussparung an der Stelle der Bohrung. Diese vier Platten werden zwischen den beiden Metallhaltern der Küvette zusammengepreßt.

Tabelle 1

Frequenzen, Halbwertszeiten und Durchlässigkeiten von Fenstermaterialien.

Probenart und -Stärke	Bande 1				Bande 2		
	Frequenz cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	% Durchlässigkeit an der Bande	% Durchlässigkeit f.d. Untergrund	Frequenz cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	% Durchlässigkeit an der Bande
Vestolen A 120 0.5 mm	~70	-	-	85	750	50	0
Vestolen A 120 1.0 mm	72	5	75	81	750	90	0
Kalle 1.0 mm	70	10	75	81	725	80	11
Vestolen A 120 2.0 mm	72	8	62	76	750	170	0
Dynamit Nobel 2.1 mm	71	7	65	79	750	180	0
Kautex weich 4.0 mm	71	8	61	67	750	-	0
Kautex hart 4.0 mm	72	7	54	71	750	-	0
Folie G.-M. 0.2 mm	-	-	-	-	-	-	-
Quarzscheibe 2.0 mm							
Teflon 1.0 mm							
Si, Konsortium 2.2 mm	615	27	31	49			

Vestolen A 120 (Chemische Werke Hüls), Folie G.-M. (Gummi Menzel, München), Teflonfolie (Gummi Menzel, München), Si-Scheibchen (Konsortium für Elektrochemie, München).

Fortsetzung Tabelle 1

Probenart und -Stärke	% Durchlässigkeit der Folien bei verschiedenen Frequenzen cm^{-1}							
	660	600	250	150	80	60	50	33
Vestolen A 120 0.5 mm	66	72	72	78			87	
Vestolen A 120 1.0 mm	51	59	62	70			85	
Kalle 1.0 mm	32	50	60	70			85	
Vestolen A 120 2.0 mm	29	41	57	60			84	
Dynamit Nobel 2.1 mm	32	39	46	58			86	
Kautex weich 4.0 mm	28	23	43	48			79	
Kautex hart 4.0 mm	18	32	42	51			80	
Folie G.-M. 0.2 mm	74	74	79	88			90	94
Quarzscheibe 2.0 mm	0	0	0	0	36	53		85
Teflon 1.0 mm	0	0	0	0			62	88
Si, Konsortium 2.2 mm	53		56	58			68	85

Für Flüssigkeiten benutzte man eine kühlbare Küvette mit veränderbarer Schichtdicke nach Abbildung 21. Sie bewährte sich gut.

Für Festsubstanzen wurde eine Erweiterung der CsBr-Technik erprobt. Vestolen 120 Granulat wurde in Petroläther gelöst (10 g in 240 ml Petroläther 100-140°) und auskristallisiert. Außerdem wurde ein Polyäthylen-Pulver von der Firma Wacker Chemie verwendet. Das unter Hochvakuum getrocknete Pulver wurde mit einem 12 mm Preßwerkzeug verpreßt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2

Preßversuche an Polyäthylen. Durchmesser des Preßwerkzeuges 12 mm, Preßdauer 5 min, Druck 400 kp/cm^2, Zimmertemperatur.

Einwaage an Polyäthylenpulver mg	Tablettendicke mm	Bemerkungen
4 (Vestolen)	0.1	folienartig, durchsichtig, vollständig polymerisiert
10 (Vestolen)	0.1	folienartig, durchsichtig, nicht völlig polymerisiert
20 (Vestolen)	0.15	Scheibchen, trüb, spröde, teilw. nicht polymerisiert
80 (Vestolen)	0.6	Scheibchen, undurchsichtig, brüchig, völlig unpolymerisiert
80 (Wacker)	0.6	Scheibchen, kein Anzeichen für Polymerisation, zerfällt

Im fernen IR ist die Durchlässigkeit sehr gut, im NaCl-Bereich sind (bei geringem Untergrund) starke Banden bei 725 cm^{-1}, 1470 cm^{-1}, 2950 cm^{-1} und 4170 cm^{-1} zu beobachten. Außerdem trat eine Verminderung der Durchlässigkeit durch Streuung ab ca. 2500 cm^{-1} auf.

Durch Reflexion an der vorderen und hinteren Begrenzungsfläche der Polyäthylenfolie entstehen sich überlagernde Wellen. Die Phasendifferenz hängt von der Dicke der Polyäthylenschicht

ab. Dadurch werden der austretenden Intensität mit der Wellenlänge sich sinusförmig ändernde Intensitätsschwankungen überlagert. Die Maxima besitzen einen Abstand $\Delta\nu = n/2d$.

Zur Beseitigung der Interferenzen wurden zwei Verfahren erprobt: einmal wurde durch Bearbeitung der Oberfläche der Folien (Schmirgeln mit Sandpapier verschiedener Körnungen, Einschweißen von Mustern mit dem Handschweißgerät) die Interferenzdicke unregelmäßig verändert. Zum anderen wurden zwei genau gleiche Folien mit den selben Interferenzen im Proben- und Vergleichsstrahlengang benutzt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3

Einfluß verschiedener Oberflächenbearbeitung von Polyäthylenfenstern auf die Durchlässigkeit.

Nr. der Probenfolie Bearbeitung: siehe Tabellenlegende	%-Durchlässigkeit bei den Frequenzen cm^{-1}				
	660	300	150	60	33 cm^{-1}
1 glatte Folie	74	79	80	90	94
2 ohne Nujol gemessen	48	55	57	65	68
3 mit Nujol gemessen	-	43	49	62	67
4 ohne Nujol gemessen	0	10	50	80	-
5 mit Nujol gemessen	21	60	77	86	87
6 mit Nujol Kompensation	-	-	-	-	-

Alle Folien waren zu Säckchen verschweißt: Säckchen 5 mit Schmirgelpapier der Körnung 220, und Säckchen 4 mit Schmirgelpapier der Körnung 80 bearbeitet; 2 war mit dem Handschweißgerät mit ca. 5 mm breiten Furchen parallel gemustert. Bei der Kompensation wurde in das Säckchen des Vergleichsstrahlenganges Nujol in kapillarer Dicke eingeschweißt, um die Verhältnisse im Vergleichsstrahlengang denen des Probenstrahls (mit flüssiger Substanz) möglichst ähnlich zu machen. Bei Säckchen 2

wurde das Nujol beigegeben, damit die beiden Folien aneinander haften, und somit beide als ein Stück zur Interferenzdicke beitragen.

Fortsetzung Tabelle 3

Nr. der Probenfolie Bearbeitung: siehe Tabellenlegende	33-80	90-120	200-250	250-600 cm^{-1}
1 glatte Folie	22%	-	12%	12%
2 ohne Nujol gemessen	geht im Rauschen unter 1%			
3 mit Nujol gemessen	7%	4%	6%	
4 ohne Nujol gemessen	geht im Rauschen unter 4%			
5 mit Nujol gemessen	22%	-	3%	i.Rauschen v.
6 mit Nujol Kompensation	10%	2%	1%	2%

4.3.3 Messungen im fernen Infrarot an $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_3GeBr$, $(CH_3)_3SnCl$ und $[(CH_3)_3Ge]_2O$

Die Verbindungen:

$(CH_3)_3SiCl$ (flüssig)

$(CH_3)_3GeBr$ (flüssig)

$(CH_3)_3SnCl$ (flüssig und fest in Nujol)

$[(CH_3)_3Ge]_2O$ (flüssig)

sind mit ihren Frequenzen in den Tabellen 4 bis 7 aufgeführt, die Zuordnung erfolgte mit Hilfe von Literaturangaben und durch Vergleich.

Tabelle 4

Infrarotspektrum von $(CH_3)_3SiCl$
flüssig

Wellenzahlen cm^{-1}	Zuordnung
4301 vw	2895 + 1412 = 4307
3676 vw	2895 + 759 = 3654
2958 s	ν_{as} CH_3
2895 m	ν_s CH_3
2112 vw	1255 + 846 = 2101
2008 vw	1255 + 759 = 2014
1950 vw	1255 + 697 = 1952
1887 w	1255 + 639 = 1894
1453 m	δ_{as} CH_3
1412 m	δ_{as} CH_3
1333 w	697 + 639 = 1336
1255 vs	δ_s CH_3
846 vs	ρ_{as} CH_3
759 vs	ρ_s CH_3
697 m	ν_{as} Si - C_3
639 vs	ν_s Si - C_3
573 w	
477 vs	ν Si - Cl
332 w	
244 vs	δ_{as} Si - C_3
186 w	δ_s Si - C_3

Tabelle 5

Infrarotspektrum von $(CH_3)_3GeBr$
flüssig

Wellenzahlen cm^{-1}	Zuordnung
4348 vw	2924 + 1408 = 4332
2985 s	ν_{as} CH_3
2924 s	ν_s CH_3
2801 vwd	2 x 1408 = 2816
2463 vw	
2232 vw	1408 + 836 = 2244
2088 vw	1242 + 836 = 2078
1859 w	1242 + 618 = 1860
1815 w	1242 + 574 = 1816
1730 vw	
1582 m	
1477 m	
1445 vw	836 + 618 = 1454
1408 s	δ_{as} CH_3
1242 vs	δ_s CH_3
1070 m	
1020 m	836 + 187 = 1023
1000 w	
954 vw	
836 vs	ρ_{as} CH_3
738 m	ρ_s CH_3
683 w	

Fortsetung Tabelle 5

Infrarotspektrum von $(CH_3)_3GeBr$
flüssig

Wellenzahlen cm^{-1}	Zuordnung
618 vs	ν_{as} Ge - C_3
761 m	
574 vs	ν_s Ge - C_3
458 m	
372 vw	2 x 187 = 374
272 vs	ν Ge - Br
258 vwd	δ_{as} Ge - C_3
187 m	δ_s Ge - C_3
151 w	δ Ge - Br

Tabelle 6

Infrarotspektrum von $(CH_3)_3SnCl$

Wellenzahlen cm^{-1}		Zuordnung
fest	flüssig	
3017 w		ν_{as} CH_3
2937 w		ν_s CH_3
2365 vw		
2134 w		
2081 w		1394 + 781 = 2075
1773 w		1199 + 548 = 1747
1707 w		1199 + 518 = 1717
1394 w		δ_{as} CH_3

Fortsetzung Tabelle 6

Infrarotspektrum von $(CH_3)_3SnCl$

Wellenzahlen cm^{-1}		Zuordnung
fest	flüssig	
1199 m		δ_s CH_3
1184 m		
781 vs		ρ CH_3
549 m	549 m	ν_{as} Sn - C_3
518 w	518 w	ν_s Sn - C_3
344 m	343 m	ν Sn - Cl
278 md	-	
234 w	-	
145 s	146 s	δ Sn - C_3
115 vw		

Tabelle 7

Infrarotspektrum von $[(CH_3)_3Ge]_2O$
flüssig

Wellenzahlen cm^{-1}	Zuordnung
4348 vw	2915 + 1408 = 4323
2976 s	ν_{as} CH_3
2915 s	ν_s CH_3
2809 wd	2 x 1408 = 2816
2451 w	2 x 1238 = 2476
1838 w	1238 + 607 = 1845

Fortsetzung Tabelle 7

Infrarotspektrum von $[(CH_3)_3Ge]_2O$
flüssig

Wellenzahlen cm^{-1}	Zuordnung
1808 w	1238 + 567 = 1805
1520 vwd	1238 + 264 = 1502
1435 wd	1238 + 190 = 1428
1408 m	δ_{as} CH_3
1332 w	1238 + 95 = 1333
1238 vs	δ_s CH_3
1016 vw	
959 wd	
869 vs	ν_{as} Ge - O - Ge
822 md	ρ_{as} CH_3
797 vs	
755 vs	ρ_s CH_3
607 vs	ν_{as} Ge - C_3
577 wd	
567 vs	ν_{as} Ge - C_3
469 s	ν_s Ge - O - Ge
264 s	δ_{as} Ge - C_3
247 vwd	155 + 95 = 250
190 m	δ_{as} Ge - C_3

Die Frequenzen 95 cm^{-1} und 155 cm^{-1} wurden dem Ramanspektrum entnommen.

4.4 Zuordnung der gemessenen Infrarot- und Ramanfrequenzen von $Sb[Si(CH_3)_3]_3$, $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ und $Sb[Sn(CH_3)_3]_3$ zu den Normalschwingungen

Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)- und Tris(trimethylstannyl)antimon $E^V[E^{IV}(CH_3)_3]_3$ (E^V = Sb; E^{IV} = Si, Ge, Sn) wurden im flüssigen Zustand vermessen (Tabelle 8). Bei der Zuordnung der gemessenen Frequenzen dürfen wir also von einer, von Nachbarmolekülen nicht grundlegend beeinflußten Gestalt der Moleküle ausgehen.

Die für einen festen Zustand noch diskutierbaren Kristallstrukturen mit penta- oder hexakovalentem Antimon können unberücksichtigt bleiben. Wir beschränken uns somit auf die Untersuchung zweier Anordnungen des Punktmodells: die ebene Konfiguration (Abbildung 15 und 14) und die pyramidale Konfiguration (Abbildung 16) der vier zentralen Atome $E^VE^{IV}_3$.

Aus Abbildung 15 lesen wir ab, daß dieses Punktmodell die Symmetrieelemente C_3, $3\sigma_v$ enthält, da wir $Methyl_{i1}$ auf σ_i annehmen. Es gehört also zur Punktgruppe C_{3v}, dasselbe gilt für eine pyramidale Anordnung nach Abbildung 16, bei der $Methyl_{i1}$ ebenfalls auf σ_i liegt.

Das Punktmodell der Abbildung 14 hat die Symmetrieelemente C_3, σ_h, gehört also zur Punktgruppe C_{3h}, da wir $Methyl_{i1}$ auf σ_h legen. Wir betrachten hier die Methylgruppen als teilweise frei drehbar. Tatsächlich erscheint aus Symmetriegründen (Potentialfeld) die Anordnung der zentralen Atome nach Abbildung 14 stabiler als nach Abbildung 16. Man kann deshalb auf die Behandlung der Anordnungen nach Abbildung 14 und 16 sich beschränken. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, daß hierdurch eine weitere Schwierigkeit umgangen wird, denn bei der Bestimmung der Symmetrierassen der Normalschwingungen nach Abbildung 15 ergäbe sich dieselbe Anzahl wie bei der Anordnung nach Abbildung 16. Das bedeutet jedoch nichts anderes, als daß die (E^VE^{IV})-Schwingung der ebenen Konfiguration nach Abbildung 15 ebenfalls zu den totalsymmetrischen Schwingungen gehören würde. Die Tabellen 9 und 10

enthalten die Abzählung der Eigenschwingungen und ihre Zuordnungen zu den Symmetrierassen und zu den ungefähren Bindungsschwingungen für die C_{3v}- bzw. C_{3h}-Konfiguration (bekanntlich ist eine Zuordnung, abgesehen von bestimmten Ausnahmen, ohne Kenntnis der Potentialenergieverteilung nicht möglich).

Tabelle 8

IR- und Ramanspektren der Verbindungen $[(CH_3)_3E^{IV}]_3E^V$.
Beobachtete Übergänge (in cm^{-1})
vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = Schwach; vw = sehr schwach; d = Schulter; p = polarisiert; dp = depolarisiert; fl = flüssig.

$[(CH_3)_3C]_3Sb$		$[(CH_3)_3Si]_3Sb$			
IR fl		IR fl	Ra fl	IR fl	Ra fl
2959 vs	1017 m	2976 m	2947 m	994 w	
2849 vs	936 w	2915 w	2890 m	902 m	
2703 vwd	801 m		2688 vw	837 vs	862 vw
1471 m	589 m		2461 vw	825 vsd	
1387 wd	505 m		2177 vw	750 m	759 vw
1379 wd	464 w	1445 vw		739 m	
1366 s	405 s	1403 w		687 s	691 w
1235 vw	391 wd	1304 vw		636 md	625 w
1188 w	279 vs	1277 md		616 vs	
1151 s	262 wd	1246 s	1241 vw	485 m	
1093 w		1176 w		319 vs	324 m
1075 vw		1058 w		248 vw	
				226 m	226 vwd
				188 s	190 wd
					165 m
					81 w

Fortsetzung Tabelle 8

$[(CH_3)_3Ge]_3Sb$		$[(CH_3)_3Ge]_3As$	$[(CH_3)_3Sn]_3Sb$	
IR fl	Ra fl	IR fl	IR Nujol	Ra fl
2985 m	2966 s	2979 m	2976 w	2975 m
2915 m	2901 vs	2910 m	2906 w	2907 s
	2228 vw	2410 vw	2331 w	2687 vw
1802 vw		1805 vw	2123 w	2276 m
1408 m	1402 w	1408 m	2070 w	
1239 vwd	1237 m	1239 vwd	1988 vw	
1230 m	1224 m	1230 m	1934 vw	
1168 vw		829 wd	1686 w	
829 sd	830 w	812 vs		1536 vw
813 vs		594 vs	1187 m	1192 md
610 md		560 vs	1180 s	1183 md
744 vw	748 vw	276 s	758 vs	772 vw
594 vs	590 s	253 m	700 vw	
558 vs	562 vs	182 s	524 vs	519 md
470 vw			503 vs	507 s
	229 sp		273 vw	
263 vw			236 vw	
229 vs	192 vwd		186 vs	186 m
191 wd	172 vsdp		142 m	146 m
172 m	139 mp			108 m
n	58 wdp			

Tabelle 9

Abzählung der Normalschwingungen ν_i und Bindungsschwingungen $\nu_k(X-Y)$ jeder Rasse für die C_{3v}-Symmetrie nach Abbildung 16 und 15.

$A_1(7)$	$A_2(4)$	$E(11)$	
IR aktiv Raman erlaubt polarisiert	IR inaktiv Raman verboten	IR aktiv Raman erlaubt, depolarisiert	
$\nu_1(\ _{as}X-Y_3)$	$\nu_8\ (\nu_{as}X-Y_3)$	$\nu_{12}(\nu_{as}X-Y_3)$,	$\nu_{13}(\nu_{as}X-Y_3)$
$\nu_2(\ _{s}\ X-Y_3)$		$\nu_{14}(\nu_s\ X-Y_3)$	
$\nu_3(\ _{as}X-Y_3)$	$\nu_9\ (\delta_{as}X-Y_3)$	$\nu_{15}(\delta_{as}X-Y_3)$,	$\nu_{16}(\delta_{as}X-Y_3)$
$\nu_4(\ _{s}\ X-Y_3)$		$\nu_{17}(\delta_s\ X-Y_3)$	
$\nu_5(\ _{s}-X-Y)$	$\nu_{10}(\delta\ -X-Y)$	$\nu_{18}(\delta_{as}-X-Y)$,	$\nu_{19}(\rho\ -X-Y)$
$\nu_6(\ _{s}\ MX_3)$		$\nu_{20}(\nu_{as}MX_3)$	
$\nu_7(\ _{s}\ MX_3)$		$\nu_{21}(\delta_{as}MX_3)$	
	$\nu_{11}(\tau\ -XY_3)$	$\nu_{22}(\tau\ -XY_3)$	

Tabelle 10

Abzählung der Normalschwingungen ν_i und Bindungsschwingungen $\nu_k(X-Y)$ jeder Rasse für die C_{3h}-Symmetrie nach Abbildung 14.

$A'(6)$	$A''(5)$	$E'(7)$	$E''(4)$
IR inaktiv Raman erlaubt polarisiert	IR aktiv Raman verboten	IR aktiv Raman erlaubt depolarisiert	IR inaktiv Raman erlaubt depolarisiert
$\nu_1(\nu_{as}X-Y_3)$	$\nu_8\ (\nu_{as}X-Y_3)$	$\nu_{12}(\nu_{as}X-Y_3)$	$\nu_{13}(\nu_{as}X-Y_3)$
$\nu_2(\nu_s\ X-Y_3)$		$\nu_{14}(\nu_s\ X-Y_3)$	
$\nu_3(\delta_{as}X-Y_3)$	$\nu_9\ (\delta_{as}X-Y_3)$	$\nu_{15}(\delta_{as}X-Y_3)$	$\nu_{16}(\delta_{as}X-Y_3)$
$\nu_4(\delta_s\ X-Y_3)$		$\nu_{17}(\delta_s\ x-y_3)$	
$\nu_5(\delta_s-X-Y)$	$\nu_{10}(\delta\ -X-Y)$	$\nu_{18}(\delta\ -X-Y)$	$\nu_{19}(\rho\ -X-Y)$
$\nu_6(\nu_s\ MX_3)$		$\nu_{20}(\nu_{as}MX_3)$	
	$\nu_7\ (\gamma_s\ MX_3)$	$\nu_{21}(\delta_{as}MX_3)$	
	$\nu_{11}(\tau\ -XY_3)$		$\nu_{22}(\tau\ -XY_3)$

4.4.1 Zuordnung der inneren und äußeren CH_3-Schwingung

Zur Vereinfachung der gesamten Zuordnung werden die Methylgruppen durch einen Massenpunkt etwa am Ort des C-Atoms ersetzt. Anstatt des Moleküls $E^V[E^{IV}(CH_3)_3]_3$ betrachtet man also ein Molekül der Gestalt $E^V(E^{IV}Me_3)_3$ (Me=Massenpunkt). Diese Vereinfachung erscheint berechtigt, da gemäß dem Protonenresonanzspektrum die 27 Protonen gleichberechtigt sind. Man darf somit die Methylgruppen als frei drehbar betrachten. Außerdem scheinen die inneren und äußeren Methylschwingungen bei den zu untersuchenden Verbindungen gut lagekonstant zu sein, woraus wir auf einen geringen Einfluß der Methylgruppen auf die Frequenzen des Gerüsts schließen.

Man benutzt infolgedessen bei der Zuordnung der inneren CH_3-Schwingung die Einteilung in Symmetrierassen gemäß einer lokalen C_{3v}-Symmetrie der Methylgruppe. Die Rockingschwingungen werden ohne Angabe der Symmetrierasse zugeordnet.

Die Ergebnisse der Zuordnung der CH_3-Frequenzen finden sich in den Tabellen 11, 12 und 13.

Tabelle 11

Zuordnung der Frequenzen der CH_3-Gruppe verschiedener Trimethylsilylverbindungen. Me = CH_3

	$Me_3SiC{\equiv}CCl$ [27]	$Me_3SiC{\equiv}CMe$ [28]	Me_3SiCl [29,30]	$(Me_3Si)_2O$ [31]
$\nu_{as}CH_3$	2963	2963	2968	2959
$\nu_s CH_3$	2902	2901	2903	2899
$\delta_{as}CH_3$	1445	1440	1444	1441
$\delta_{as}CH_3$	1405	1403	1410	1410
$\delta_s CH_3$	1247	1247	1254	1252
$\rho\ CH_3$			847	892
$\rho\ CH_3$	833	840	843	843
$\rho\ CH_3$	757	758	757	756

Fortsetzung Tabelle 11

	$(Me_3Si)_2$ [32]	$(Me_3Si)_3N$	$(Me_3Si)_3Sb$
$\nu_{as}CH_3$	2958	2957	2976
$\nu_s CH_3$	2900	2898	2915
$\delta_{as}CH_3$		1430	1445
$\delta_{as}CH_3$	1417	1405	1403
$\delta_s CH_3$	1259	1264	1246
$\rho\ CH_3$	887		
$\rho\ CH_3$	834	844	837
$\rho\ CH_3$	755	753	750

Tabelle 12

Zuordnung der Frequenzen der CH_3-Gruppe verschiedener Trimethylgermylverbindungen. Me = CH_3; R = $Ge(CH_3)_3$

	$Me_3GeC{\equiv}CCl$ [7]	$R\text{-}C{\equiv}CCH_3$ [28]	R-Br	R-O-R	$R\text{-}GeMe_3$ [32]	AsR_3	SbR_3
$\nu_{as}CH_3$	2981	2978	2985	2976	2970	2979	2985
$\nu_s CH_3$	2913	2918	2914	2915	2904	2910	2915
$\delta_{as}CH_3$		1440	1445	1435			
$\delta_{as}CH_3$	1403	1406	1408	1408	1407	1408	1408
$\delta_s CH_3$	1236	1235	1242	1238	1243	1239	1239
$\rho\ CH_3$				869		829	829
$\rho\ CH_3$	823	828	836	822		812	813
$\rho\ CH_3$	761	763	761	755		747	744

Tabelle 13

Zuordnung der Frequenzen der CH_3-Gruppe verschiedener Trimethylstannylverbindungen. Me = CH_3; R = $Sn(CH_3)_3$

	$Me_3SnC{\equiv}CCl$ [27]	R-C≡CMe [28]	R-Cl [33]	R-O-R [34]	R-$SnMe_3$ [32]	SbR_3
$\nu_{as}CH_3$	2987	2986	3002	2982	2978	2976
$\nu_s CH_3$	2920	2919	2925	2912	2910	2906
$\delta_{as}CH_3$		1438		1422		
$\delta_{as}CH_3$	1398	1400	1400	1389		
$\delta_s CH_3$	1193	1190	1193	1185	1193	1180
$\rho_s CH_3$						772
$\rho_{as}CH_3$	778	775	787	763		758
$\rho_s CH_3$	728	725		712		700

4.5 Zuordnung der Schwingungen des vereinfachten Moleküls $E^V[E^{IV}(CH_3)_3]_3$

4.5.1 Schwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe

4.5.1.1 Valenzschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe

Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe ordnen wir folgenden Frequenzen zu:

$Sb[Si(CH_3)_3]_3$ 625 und 691 cm^{-1}
$Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ 558 und 594 cm^{-1}
$Sb[Sn(CH_3)_3]_3$ 507 und 519 cm^{-1}

Mit diesen Frequenzen lassen sich die beiden vorgeschlagenen Modelle (Abbildung 14 und 16) nicht unterscheiden, da wir vermuten, daß die Schwingungen ν_1, ν_8, ν_{12} und ν_{13} in den Frequenzen 625, 558 bzw. 507 cm^{-1} und ν_2 und ν_{14} in den Frequenzen 691, 594 bzw. 519 cm^{-1} zusammenfallen. Bei einer C_{3v}-Symmetrie wären diese Frequenzen im IR- und Raman-Spektrum erlaubt, während bei einer C_{3h}-Symmetrie das Auftreten im IR- und im Raman-Spektrum durch Überlagerung entstanden sein könnte.

Die Zuordnung der höheren Frequenz zur asymmetrischen Valenz bzw. der niedrigen zur symmetrischen erfolgt in Anlehnung an die Messung des Dipolarisationsgrades, die an $Sb[Si(CH_3)_3]_3$, $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ und $Sb[Sn(CH_3)_3]_3$ gemacht wurden. Diese Frequenzen und ihre Zuordnung sind in den Tabellen 14, 15 und 16 zusammengestellt.

Tabelle 14

Zuordnung der Frequenzen von Trimethylsilylverbindungen.
Me = CH_3

	$Me_3SiC{\equiv}CCl$ [27]	$Me_3SiC{\equiv}CMe$ [28]	Me_3SiCl [29,30]	$O(SiMe_3)_2$ [31]
$\nu_{as}SiC_3$	699	695	696	688
$\nu_s SiC_3$	628	635	640	660
$\delta_{as}SiC_3$	209	220	239	247
$\delta_s SiC_3$	209	206	182[c]	185
ρSiC_3	75	85		95[b]

	$N(SiMe_3)_3$ [36]	$Sb(SiMe_3)_3$	$Me_3SiSiMe_3$ [32]
$\nu_{as}SiC_3$	675	691	688
$\nu_s SiC_3$	655[a]	616	638
$\delta_{as}SiC_3$	244	226	249
$\delta_s SiC_3$	?	188	184
ρSiC_3	?	81	87[d]

a Aus dem Ramanspektrum Lit.

b IR- und Ramanspektrum, eigene Messung

c Zuordnung entspricht Vorschlag von BUCHERT und ZEIL[29] unter Tabelle 14

d Cerato, Lauer, Beachell J.Chem.Phys.22(1954)1

Tabelle 15

Zuordnung der Frequenzen von Trimethylgermylverbindungen

	$Me_3GeC{\equiv}CCl$ [27]	$Me_3GeC{\equiv}CMe$ [28]	Me_3GeBr	$O(GeMe_3)_2$
$\nu_{as}GeC_3$	600	619	619	604
$\nu_s GeC_3$	563	583	574	575
$\delta_{as}GeC_3$	174	220	187	195
$\delta_s GeC_3$	174	220	151	155
$\rho\ GeC_3$	?	?		95

	$Sb(GeMe_3)_3$	$As(GeMe_3)_3$	$Me_3GeGeMe_3$ [32]
$\nu_{as}GeC_3$	590	594	589
$\nu_s GeC_3$	562	560	572
$\delta_{as}GeC_3$	191	?	195
$\delta_s GeC_3$	172	182	164
$\rho\ GeC_3$	57,5	?	?

Tabelle 16

Zuordnung der Frequenzen von Trimethylstannylverbindungen

	$Me_3SnC{\equiv}CCl$ [27]	$Me_3SnC{\equiv}CMe$ [28]	Me_3SnCl
$\nu_{as}SnC_3$	538	538	548
$\nu_s SnC_3$	518	517	518
$\delta_{as}SnC_3$		?	
$\delta_s SnC_3$	147	?	146
$\rho\ SnC_3$	?	?	

Fortsetzung Tabelle 16

	$O(SnMe_3)_2$ [34]	$Sb(SnMe_3)_3$	$Me_3SnSnMe_3$ [32]
$\nu_{as} SnC_3$	531	519	?
$\nu_s SnC_3$	509	507	512
$\delta_{as} SnC_3$			
$\delta_s SnC_3$	148	146	126
ρSnC_3	?	?	?

4.5.1.2 Deformationsschwingung der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe

Aus den Tabellen 14, 15 und 16 entnehmen wir, daß die Deformation der $Si(CH_3)_3$-, $Ge(CH_3)_3$- und $Sn(CH_3)_3$-Gruppen bei 188 und 226, 172 und 191 bzw. 146 cm^{-1} zu finden sind. Die asymmetrische Schwingung wird jeweils der höheren der beiden Frequenzen zugeordnet. Eine weitere Zuordnung der Frequenzen nur durch Vergleich scheint nicht mehr möglich zu sein. Weiter hilft nur die Messung des Depolarisationsgrades. Sie wurde von uns bisher nur am $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ ausgeführt.

4.6 Schwingungen des E^VE^{IV}-Gerüsts

4.6.1 Modellvorstellung: Pyramide, C_{3v}-Symmetrie

4.6.1.1 Deformations- und Valenzschwingung des $E^VE^{IV}{}_3$-Gerüsts

Für die Punktgruppe C_{3v} müßten die Frequenzen $\nu_6(\nu_s E^V E^{IV}{}_3)$ und $\nu_7(\delta_s E^V E^{IV}{}_3)$ als totalsymmetrische Schwingungen im Ramanspektrum polarisiert sein. Für die Verbindung $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ findet man im Ramanspektrum zwei polarisierte Banden 139 cm^{-1} (Depolarisationsgrad 0.59) und 229 cm^{-1} (Depolarisationsgrad 0.60). Betrachtet man die Reihe ähnlich gebauter Antimonverbindungen SbX_3 (X = H, Cl, Br, CH_3, $Si(CH_3)_3$, $Ge(CH_3)_3$, $Sn(CH_3)_3$; Tabelle 17), so bieten sich die noch nicht zugeordnete Bande bei 172 cm^{-1} (Depolarisationsgrad ~0.72), sowie die Bande bei 229 cm^{-1} für die symmetrische Valenz ν_6 und die Bande bei 139 cm^{-1} für die symmetrische Deformation ν_7 an.

Tabelle 17

Frequenzvergleich von Antimonverbindungen*. Me = CH_3

	SbH_3 [36]	$SbCl_3$ [37]	$SbBr_3$ [37]	$SbMe_3$ [38]
ν_s (A_1)	1891	376	250	513
δ_s (A_1)	782	164	105	188
ν_s (E)	1894	356	242	513
δ_{as}(E)	831	128	86	188

	$Sb(SiMe_3)_3$	$Sb(GeMe_3)_3$	$Sb(SnMe_3)_3$
ν_s (A_1)	319	229	186
δ_s (A_1)	165	139	108
ν_s (E)	324	229	186
δ_{as}(E)	165	139	108

* Zuordnung der $Sb(SiMe_3)_3$-, $Sb(GeMe_3)_3$- und $Sb(SnMe_3)_3$-verbindungen entspricht dem 1.Zuordnungsvorschlag mit C_{3v}-Symmetrie.

H.SIEBERT[38] beobachtete bei den Trimethylverbindungen der 5.Hauptgruppe $E^{V}Me_3$, daß sich die symmetrischen und asymmetrischen Valenz- bzw. Deformationsfrequenzen mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms nähern. Ähnliches beobachtet man bei der Verbindungsreihe SbX_3 (X = H, Cl, Br) mit steigender Masse der Liganden (siehe Tabelle 5). Demnach können wir bei den Verbindungen $Sb[E^{IV}(CH_3)_3]_3$ die asymmetrischen Valenz- und Deformationsschwingungen der gleichen Frequenz zuordnen wie die symmetrischen. Demgemäß fallen ν_6 und ν_{20} in 229 cm^{-1} und ν_7 und ν_{21} in 139 cm^{-1} zusammen.

4.6.1.2 Bendingschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe

Im Ramanspektrum des $(CH_3)_3SiC{\equiv}CCH_3$ beobachteten W.STEINGROSS und W.ZEIL[28] (Tabelle 14) eine Bande bei 85 cm^{-1}, im Spektrum des $(CH_3)_3Si{\equiv}CCl$ eine bei 75 cm^{-1}. Sie werden der $\rho(SiC_3)$-Schwingung zugeordnet.

Im Ramanspektrum von $(CH_3)_3Si\ Si(CH_3)_3$ finden M.P.BROWN[32] e.a. eine Bande bei 87 cm^{-1}. Demzufolge ordnen wir die im Ramanspektrum des $Sb[Si(CH_3)_3]_3$ auftretende Bande bei 81 cm^{-1} der $\delta(SiC_3)$ zu, was der Normalschwingung ν_{19} entspricht. Im Ramanspektrum der Verbindung $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ tritt eine Bande bei 58 cm^{-1} auf, die depolarisiert ist; sie entspricht ebenfalls ν_{19}.

Für die nicht zugeordneten Bendingfrequenzen ν_5 und ν_{18} beobachteten W.STEINGROSS und W.ZEIL[27] 261 cm^{-1} für $(CH_3)_3SiC\equiv CCl$ und 220 cm^{-1} für $(CH_3)_3GeC\equiv CCl$. Man muß annehmen, daß in diesem Fall die Bendingfrequenzen tiefer liegen, da wegen der großen Masse des Zentralatoms Sb die ganze $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe stärker an der Bewegung beteiligt sein wird. F.A.MILLER und H.LEMMON[39] finden bei Verbindungen des Typs $E^V(C\equiv CH)_3$ (E^V = P, As, Sb), daß sich die beiden Bendingfrequenzen (symmetrisch ν_5 und asymmetrisch ν_{18}) mit steigendem Atomgewicht (P, As, Sb) erniedrigen, und daß sich (für unsere Verbindungen besonders wichtig) gleichzeitig ν_5 und ν_{18} einander nähern. Deshalb nimmt man an, daß diese Frequenzen unserer Antimonverbindungen zusammenfallen. Sicherlich sind die symmetrischen und asymmetrischen Bendingschwingungen stark mit den Gerüstdeformationen der $E^VE^{IV}{}_3$- und der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppen gekoppelt, so daß eine einwandfreie Zuordnung der vermutlich weitgehend zusammenfallenden Banden nicht möglich erscheint.

4.6.1.3 Schwingungen der Rasse A_2 im C_{3v}-Modell

Die Schwingungen der Rasse A_2, ν_8, ν_9, ν_{10} und ν_{11} sind infrarotinaktiv und im Ramanspektrum verboten; sie wurden nicht beobachtet.

4.6.1.4 Torsionsschwingung der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe

Die Torsionsfrequenzen ν_{11} und ν_{22} der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe scheint unbeobachtbar, da ihr Lage energetisch so tief erwartet werden muß, daß wir sie mit unseren Spektrographen ($\sim$33 cm^{-1}) und vor allem bei Zimmertemperatur nicht mehr beobachten können.

4.6.2 Modellvorstellung: Ebene Struktur, C_{3h}-Symmetrie

Die bisherigen Überlegungen galten dem Modell mit C_{3v}-Symmetrie, einem Molekül also entsprechend Abbildung 16. Jetzt versuchen wir Bending- und Gerüstfrequenzen des E^VE^{IV}-Gerüstes, unter der Annahme einer C_{3h}-Symmetrie, einem ebenen Molekül entsprechend Abbildung 14 zuzuordnen.

4.6.2.1 Gerüstschwingungen der E^VE^{IV}-Gruppe

Im Ramanspektrum treten nur zwei Frequenzen auf, die nicht im Infraroten erscheinen. Die polarisierten Banden 165 ($Sb[Si(CH_3)_3]_3$), 139 ($Sb[Ge(CH_3)_3]_3$) und 108 cm^{-1} ($Sb[Sn(CH_3)_3]_3$) ordnen wir der Normalschwingung ν_6 (symmetrische Valenz) des Gerüsts $E^VE^{IV}{}_3$ zu. Die asymmetrische Valenzschwingung ν_{20} kann mit dem selben Argument wie oben (Abschnitt 4.6.1.2) mit der symmetrischen Valenzschwingung zusammengelegt werden. (Im IR-Spektrum ist die Frequenz an dieser Stelle nicht mit Sicherheit nachzuweisen.)

Da die Spektren der drei untersuchten Verbindungen $Sb[Si(CH_3)_3]_3$, $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ und $Sb[Sn(CH_3)_3]_3$ sich außerordentlich ähnlich sind, übertragen wir die Zuordnung, die sich aus den Messungen des Depolarisationsgrades am $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ ergeben, auf die nicht vermessenen Si- und Sn-Analoge.

Die nicht ebene Deformationsschwingung (γ-Schwingung), die allein im Infraroten beobachtbar wäre, kann nicht zugeordnet werden, da im voraussichtlichen Bereich von 500 bis 33 cm^{-1} keine Infrarotfrequenz gefunden werden konnte. Für die ebene Deformation ergibt sich die selbe Situation wie bei der Valenz und bei der symmetrischen Deformation δ_s, d.h. wir nehmen an, daß beide Frequenzen zusammenfallen.

Bei Vereinigung der ebenen Deformationsschwingung δ_{as} und der nicht ebenen Deformationsschwingung γ (ν_7 und ν_{21}) würde die resultierende Frequenz im IR- und im Ramanspektrum beobachtbar werden; sie darf jedoch nicht polarisiert sein. Die sehr schwache Bande bei 192 cm^{-1} im allein vermessenen $Sb[Ge(CH_3)_3]_3$ könnte die gesuchte Frequenz sein. Ihr Depolarisationsgrad war jedoch wegen ihrer geringen Intensität nur schlecht meßbar, diese Bande könnte also durchaus polarisiert sein. Demnach ist die Zuordnung von δ_{as} und γ des $E^VE^{IV}{}_3$-Gerüsts nicht eindeutig

möglich.

4.6.2.2 Bending- und Rockingschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe

Nehmen wir an, daß wie vorhin Abschnitt 4.6.2.1 auch die Bendingfrequenzen (ν_5 und ν_{18}) zusammenfallen, so können wir sie den Frequenzen 319 ($Sb[Si(CH_3)_3]_3$), 229 ($Sb[Ge(CH_3)_3]_3$) und 186 ($Sb[Sn(CH_3)_3]_3$) cm^{-1} zuordnen, die im Ramanspektrum polarisiert sind und im Infraroten gefunden werden, da sie ja die IR-aktive Komponente ν_{18} enthalten.

Die Rockingschwingung der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe ν_{19} ordnen wir den Frequenzen 81 ($Sb[Si(CH_3)_3]_3$) und 58 ($Sb[Ge(CH_3)_3]_3$) cm^{-1} zu; diese Schwingung ist im Raman erlaubt, jedoch im IR inaktiv, was auch beobachtet wird.

4.6.2.3 Torsionsschwingungen der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe

Wie bei der Besprechung des C_{3v}-Modells (Abschnitt 4.6.1.4) vernachlässigen wir die Torsionen, da sie in unseren Raman- und Infrarotspektrometern nicht gemessen werden können.

4.6.2.4 Schwingungen der Rasse A" im C_{3h}-Modell

Da die Schwingungen ν_7, ν_8, ν_9, ν_{10} und ν_{11} nur im Infraroten auftreten sollten, wir jedoch solche nicht gefunden hatten, konnten wir sie nicht unseren gefundenen Spektren zuordnen. Wir können deshalb nur annehmen, daß die entsprechenden Frequenzen entweder mit denen anderer Rassen zusammenfallen, oder im Infraroten so schwach sind, daß sie nicht beobachtet wurden, oder unterhalb des Meßbereichs unseres Geräts zu suchen sind. Das letzte Argument kann jedoch nur für die Bendingfrequenz ν_{10} und ν_7, die nicht ebene Deformation, zutreffen. Die beiden anderen Frequenzen ν_8 und ν_9, die asymmetrische Deformation der $E^{IV}(CH_3)_3$-Gruppe müssen beobachtbar sein. Wir nehmen an, daß ihre Frequenzen mit andersrassigen Schwingungen zusammenfallen. Gleiches vermuten wir für die Schwingung ν_{10} (asymmetrische bending) da derartige Überlagerungen von Frequenzen bei schweratomigen Molekülen in Flüssigkeitsspektren häufig beobachtet werden.

4.6.3 Modellvorstellung: fast ebene Pyramide. Zuordnung nach der, der C_{3h}-Symmetrie angepaßten C_{3v}-Symmetrie

Beim Vergleich der Zuordnungsversuche nach der C_{3v}-Symmetrie (Abschnitt 4.6.1) bzw. nach der C_{3h}-Symmetrie (Abschnitt 4.6.2) zeigt sich, daß im Falle der Punktgruppe C_{3v} zwar die $E^{V}E^{IV}$-Gerüstfrequenzen vernünftig erklärt werden können, nicht jedoch das Fehlen der Infrarotbanden der symmetrischen und asymmetrischen Deformation. Desgleichen sind die Lagen der Bendingfrequenzen unbestimmt.

Im Fall der Punktgruppe C_{3h} läßt sich die Lage der Bendingfrequenzen befriedigend erklären, jedoch ist die Zuordnung der Deformationsfrequenzen des $E^{V}E^{IV}$-Gerüsts nicht gesichert.

Die symmetrische Valenzschwingung ν_6 wird bei einer Zuordnung mittels des C_{3v}-Modells (stark gewinkelte Pyramide) einer anderen Frequenz zugeordnet, als bei einer Zuordnung mittels des C_{3h}-Modells (planare Konfiguration). Daraus möchten wir schließen, daß noch eine dritte Zuordnung möglich erscheint, eine Alternative zum stark gewinkelten C_{3v}-Modell: die schwach gewinkelte Pyramide.

Bei der Zuordnung der Frequenzlage der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung und Deformationsschwingung beim C_{3v}-Modell (Abschnitt 4.6.1.2) entnahmen wir der Tabelle 17, daß $SbSi_3$ mit $SbCl_3$ und $SbGe_3$ mit $SbBr_3$ korrespondieren.

Nimmt man aber an, daß weniger die ähnliche Orbitalkonfiguration als die ähnliche Masse wichtig erscheinen, so folgen daraus die Entsprechungen: $SbBu_3$ - $SbCl_3$ sowie $Sb(SiMe_3)_3$ - $SbBr_3$. In diesem Fall müßte $\nu_6(\nu_s E^{V}E^{IV}{}_3)$ den Banden 165 ($Sb(SiMe_3)_3$), 139 ($Sb(GeMe_3)_3$) und 108 ($Sb(SnMe_3)_3$) cm^{-1} zugeordnet werden. Die Schwingung $\nu_{20}(\nu_{as}E^{V}E^{IV}{}_3)$ wäre dann ebenso unbestimmt wie im Fall des C_{3h}-Modells. Die Bendingschwingungen ν_5 und ν_{18} würden dann, wie im Falle der C_{3h}-Symmetrie den Frequenzen 324 ($Sb(SiMe_3)_3$), 229 ($Sb(GeMe_3)_3$) und 186 ($Sb(SnMe_3)_3$) cm^{-1} zugeordnet werden müssen.

Die Tabelle 18 enthält zum Vergleich die Bandenzuordnung für alle drei Modellvorstellungen, für das pyramidale C_{3v}-Modell (I), für das fast ebene (pyramidale) C_{3v}-Modell (II) und für das ebene C_{3h}-Modell (III).

Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den Normalschwingungen von $As[Ge(CH_3)_3]_3$

Wie bei den obigen Antimonverbindungen werden die CH_3-Gruppen getrennt von den Gerüstfrequenzen behandelt. Die Methylfrequenzen der Arsenverbindung enthalten die Tabellen 1, 12 und 15.

Da nur ein Infrarot-, jedoch kein Ramanspektrum von $As[Ge(CH_3)_3]_3$ aufgenommen werden konnte, sind wir bei der Zuordnung der beiden restlichen Banden (276 und 253 cm^{-1}, Tabelle 1) auf Vergleiche mit ähnlichen Verbindungen angewiesen.

R.E.HESTER und K.JONES[40] geben die symmetrischen und asymmetrischen Valenzfrequenzen von $E^V[Sn(CH_3)_3]_3$ (E^V = N, P, As) an. Diese Werte sind mit den Frequenzen der Verbindungsreihe AsX_3 (X = Cl, Br, J, CH_3) in der Tabelle 19 miteinander verglichen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Valenzschwingungen, da Bendingschwingungen der As-Verbindung, wie oben bereits erwähnt (Abschnitt 4.6.1.3), sicher tiefer zu suchen sind als 220 cm^{-1} wie ZEIL und STEINGROSS beim $(CH_3)_3GeC{\equiv}CCl$ finden.

Die Zuordnung der Banden bei 276 und 253 cm^{-1} wird der von HESTER und JONES[40] angegebenen angepaßt. Die Tabelle 20 enthält die nicht zugeordneten Frequenzen und erklärt ihre Herkunft.

Tabelle 18

Vollständige Zuordnung der Banden der Verbindungen $Sb(SiMe_3)_3$, $Sb(GeMe_3)_3$ und $Sb(SnMe_3)_3$ für das pyramidale C_{3v}-Modell (I), für das fast ebene (pyramidale) C_{3v}-Modell (II) und für das planare C_{3h}-Modell (III), die mit Stern * versehenen Frequenzen werden mehrmals benutzt. Me = CH_3

	C_{3v}	C_{3h}	$Sb(SiMe_3)_3$ Wellenzahlen cm^{-1}			$Sb(GeMe_3)_3$ Wellenzahlen cm^{-1}			$Sb(SnMe_3)_3$ Wellenzahlen cm^{-1}		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III
ν_1	A_1	A'	616	616	616	562	562	562	507	507	507
ν_2	A_1	A'	691	691	691	590	590	590	519	519	519
ν_3	A_1	A'	226	226	226	192	192	192	146	146	146
ν_4	A_1	A'	188	188	188	173	173	173	146*	146*	146*
ν_5	A_1	A'	?	319	319	?	229	229	?	186	186
ν_6	A_1	A'	319	165	165	229	139	139	186	108	108
ν_7	A_1	A"	165	?	?	139	?	?	108	?	?
ν_8	A_2	A"	-	-	?	-	-	?	-	-	?
ν_9	A_2	A"	-	-	?	-	-	?	-	-	?
ν_{10}	A_2	A"	-	-	?	-	-	?	-	-	?
ν_{11}	A_2	A"	-	-	?	-	-	?	-	-	?
ν_{12}	E	E'	616*	616*	616*	562*	562*	562*	507*	507*	507*
ν_{13}	E	E"	616*	616*	616*	562*	562*	562*	507*	507*	507*
ν_{14}	E	E'	691*	691*	691*	590*	590*	590*	519*	519*	519*
ν_{15}	E	E'	226*	226*	226*	192*	192*	192*	146*	146*	146*
ν_{16}	E	E"	226*	226*	226*	192*	192*	192*	146*	146*	146*
ν_{17}	E	E'	188*	188*	188*	173*	173*	173*	146*	146*	146*
ν_{18}	E	E'	?	319*	319*	?	229*	229*	?	186*	186*
ν_{19}	E	E"	81	81*	81*	58	58	58	?	?	?
ν_{20}	E	E'	165*	?	?	139*	?	?	108*	?	?
ν_{21}	E	E'	?	?	?	?	?	?	?	?	?
ν_{22}	E	E"	?	?	?	?	?	?	?	?	?

Tabelle 19

	$N(SnMe_3)_3$ [40]	$P(SnMe_3)_3$ [40]	$As(SnMe_3)_3$ [40]
ν_s	514	290	209
ν_{as}	672	315	233
δ_s	?	?	?
δ_{as}	?	?	?

	$AsCl_3$ [41]	$AsBr_3$ [42]	AsJ_3 [43]	$AsMe_3$ [38]	$As(GeMe_3)_3$
ν_s	405	284	216	572	233
ν_{as}	370	275	221	584	276
δ_s	194	128	94	223	?
δ_{as}	158	98	70	239	?
	-	-	-	884	?
	-	-	-	884*	?
	-	-	-	884*	?

Die mit * versehenen Frequenzen werden mehrfach benutzt.
Me = CH_3

Tabelle 20

Nicht zugeordnete Frequenzen aus den IR- und Ramanspektren.
Me = CH_3

Wellenzahlen cm^{-1}	$Sb(Me_3Si)_3$
2688	Ra Hg-Linie ?
2461	Ra 2 x 1241 = 2482
2177	Ra 1403 + 759 = 2162
1304	IR 687 + 616 = 1303
1277	IR ?
1176	IR ?
1058	IR 825 + 226 = 1051
994	IR 825 + 165 = 990
902	IR 825 + 81 = 906
862	Ra 636 + 226 = 862
636	IR ν_sSi-C_3 von Me_3SiCl
485	IR νSi-Cl von Me_3SiCl
248	IR δ_{as}Si-C_3 von Me_3SiCl

Wellenzahlen cm^{-1}	$Sb(Me_3Ge)_3$
2228	Ra 1402 + 830 = 2232
1802	IR 1230 + 594 = 1824
1239	IR + Ra ?
1168	IR ?
610	IR ν_{as}Ge-C_3 von $(Me_3Ge)_2O$
470	IR ν_sGe-O-Ge von $(Me_3Ge)_2O$
263	IR δ_{as}-Ge-O-C_3 von $(Me_3Ge)_2O$

Fortsetzung Tabelle 20

Wellenzahlen cm^{-1}	$Sb(Me_3Sn)_3$
2687	Ra Hg-Linie ?
2331	IR ?
2267	Ra
2123	IR (1400) + 758 = 2158
2070	IR (1400) + 700 = 2100
1988	IR 1180 + 700 = 1880
1934	IR (1400) + 524 = 1934
1686	IR 1180 + 503 = 1683
1536	Ra 2 x 772 = 1542
1187	IR + Ra ?
273	IR $(Me_3Sn)_2O$?
236	IR $(Me_3Sn)_2O$?

5 ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Li_3Sb mit $(CH_3)_3CCl$, $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_3GeBr$ und $(CH_3)_3SnCl$ in siedendem Diäthyläther wurden $[(CH_3)_3C]_3Sb$, $[(CH_3)_3Si]_3Sb$, $[(CH_3)_3Ge]_3Sb$ und $[(CH_3)_3Sn]_3Sb$ dargestellt. Beim Versuch die Bleiverbindung analog darzustellen, entsteht kein $[(CH_3)_3Pb]_3Sb$. Ähnlich wie die Antimonverbindungen bilden sich $[(CH_3)_3Ge]_3As$ und $[(CH_3)_3Sn]_3As$ bei der Umsetzung von Li_3As und $(CH_3)_3GeBr$ bzw. $(CH_3)_3SnCl$.

Von den bei 20° sich langsam zersetzenden Verbindungen wurden (zum Teil bei tiefen Temperaturen) Infrarotspektren (3000 bis 33 cm^{-1}) und Ramanspektren (3000 bis 60 cm^{-1}) aufgenommen und die Absorptionsfrequenzen zugeordnet.

Nach Abtrennen der inneren und äußeren CH_3-Schwingungen werden Punktmodelle für die Verbindungsklasse $E^V(E^{IV}Me_3)_3$ mit den Symmetrien C_{3v} und C_{3h} diskutiert. Dabei werden die Raman- und Infrarotspektren der Verbindungen $Sb(E^{IV}Me_3)_3$ (E^{IV} = Si, Ge, Sn) zugeordnet. Da beim $As(GeMe_3)_3$ kein Ramanspektrum aufgenommen werden konnte, fällt diese Verbindung für einen Vergleich aus. (Me = CH_3).

Die Zuordnung macht zwei Modelle für diese Anordnung der vier zentralen Atome der Moleküle $[(CH_3)_3E^{IV}]_3E^V$ plausibel: Einmal die planare Anordnung bzw. die davon nicht sehr verschiedene, fast ebene Pyramide, zum zweiten die stark gewinkelte Pyramide.

5 LITERATURVERZEICHNIS

1. K.H.HEDBERG, J.Am.Chem.Soc. 77, 6491 (1959)
2. H.KRIEGSMANN und W.FÖSTER, Z.anorg.allg.Chem. 298, 212 (1959)
3. E.A.V.EBSWORTH, J.J.MACKILLOP, D.C.McKEAN, N.SCHEPPARD und L.A.WOODWARD, Spectro.Chim.Acta 13, 202 (1958)
4. G.DAVIDSON, E.A.V.EBSWORTH, G.M.SCHELDRICK und L.A.WOODWARD, Spectro.Chim.Acta 22, 27 (1966)
5. E.AMBERGER und R.W.SALAZAR G., Inter.Symp.Organosilicon Chem., Sci.Commun.Supl.Prague 31 (1965)
6. E.AMBERGER und R.W.SALAZAR G., J.Organometal.Chem. 8, 111 (1967)
7. P.LEBEAU, Compt.Rend. 134, 231 (1902)
8. G.BRAUER und E.ZINTL, Z.physik.Chem.(B), 37, 330 (1937)
9. A.F.WELLS, "Structural Inorganic Chemistry", Oxford University Press, 1962, Seite 633
10. E.AMBERGER und H.D.BOETERS, Chem.Ber. 97, 1999 (1964)
11. M.SCHÜTZE, Angew.Chem. 70, 697 (1958)
12. G.BRAUER, "Handbuch der präparativen anorg.Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954, Seite 774
13. "Organic Synthesis", Collective Volume I, John Wiley & Sons Inc., New York 1947, Seite 144
14. L.M.DENNIS und F.E.HAUCE, Z.anorg.allg.Chem. 122, 272 (1922)
15. L.M.DENNIS und F.E.HAUCE, Z.anorg.allg.Chem. 122, 265 (1922)
16. D.M.HARRIS, W.A.NEBERGALL und O.H.JOHNSON, Inorg. Synthesis 5, 70 (1957)
17. J.SATGE, Ann.Chim.(Paris) 13, 6, 519 (1961)
18. G.BRAUER, "Handbuch der präparativen anorg.Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954, Seite 546
19. K.A.KOTSCHESCHOW, Ber. 66, 1661 (1933)
20. M.R.KULA, Dissertation, Universität München 1962, Seite 33
21. G.BRAUER, "Handbuch der präparativen anorg.Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954, Seite 678

22. R.HÖNIGSCHMID-GROSSICH, Dissertation, Universität München 1964, Seite 76
23. E.KRAUSE und A.v.GROSSE, "Die Chemie der metallorganischen Verbindungen", Verlag Bornträger, Berlin 1937, Seite 398
24. F.DANIELS, J.H.MATHEWS, J.M.W.WILLIAMS, P.BENDER, G.W.MURPHEY und R.A.ALBERTY, "Experimental Physical Chemistry", McGraw-Hill Book Co., New York 1949, Seite 80
25. G.O.MÜLLER, "Praktikum der quantitativen chemischen Analyse", S.Hirzel Verlag, Leipzig 1965, Seite 197
26. E.A.GUGGENHEIM, Trans.Faraday Soc. 45, 714 (1950)
27. W.STEINGROSS und W.ZEIL, J.Organometal.Chem. 6, 109 (1966)
28. W.STEINGROSS und W.ZEIL, J.Organometal.Chem. 6, 464 (1966)
29. H.BUCHERT und W.ZEIL, Z.physik.Chem.N.F. 29, 317 (1961)
30. K.SHIMIZU und H.MURATA, J.Mol.Spectry. 4, 201 (1960)
31. H.KRIEGSMANN, Z.Elektrochem. 61, 1088 (1957)
32. M.P.BROWN, E.CARTMELL und G.W.A.FOWLES, J.Chem.Soc., 506 (1960)
33. W.F.EDGELL und G.H.WARD, J.Mol.Spectry. 8, 343 (1962)
34. H.KRIEGSMANN und S.PISHTSCHAN, Z.anorg.allg.Chem. 308, 212 (1961)
35. K.H.SCHMID, Dissertation, Universität München 1966
36. W.H.HAYNIE und H.H.NIELSEN, J.Chem.Phys. 21, 1839 (1953)
37. J.C.EVANS, J.Mol.Spectry. 4, 435 (1960)
38. H.SIEBERT, Z.anorg.allg.Chem. 273, 161 (1953)
39. F.A.MILLER und D.H.LEMMON, Spectrochim.Acta 23A, 1099 (1953)
40. R.E.HESTER und K.JONES, Chem.Comm. 11, 317 (1966)
41. P.W.DAVIS und R.A.OETJEN, J.Mol.Spectry. 2, 253 (1958)
42. F.A.MILLER und K.BAER, Spectrochim.Acta 17, 112 (1961)
43. H.STAMMREICH und Y.TAVARES, J.Chem.Phys. 25, 580 (1956)

Lebenslauf

Am 2. Oktober 1931 wurde ich, Richard W. Salazar-Gordon, als Sohn des Ordinarius für Zahnmedizin an der Universidad Nacional de San Marcos, Lima, Prof. Dr. Ricardo Salazar S. und seiner Ehefrau Eleonore Gordon de Salazar, in Bellavista/Calla Perú, geboren. Nach Beendigung der "Educacion Secundaria" an der Colegio Santa Maria, Lima, machte ich einen Jahresvorberei tungskurs für die damalige Escuela Nacional de Ingenieros. Anschließend verbrachte ich einige Studienjahre in den Vereini ten Staaten von Nordamerika. Ich beschloß danach meine Studien in Europa fortzusetzen. Durch Zufall kam ich nach Bayern, wo i an der Universität München 1955 meine Studien fortsetzte. Nach anfänglichen Sprachschwierigkeiten legte ich die Diplom-Vorprü fung im Oktober 1959, die Diplom-Hauptprüfung im November 196 ab. Dezember 1962 trat ich in die Arbeitsgruppe von Herrn Univ Doz.Dr.E.Amberger ein. Ab Januar 1963 bis Dezember 1965 war ic als "studentische Hilfskraft" der Deutschen Forschungsgemein- schaft (Forschungsleiter Dr.E.Amberger) tätig, ab Januar 1966 dann als Mitarbeiter der D.F.G. (ebenfalls bei Dr.E.Amberger).